

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-263090

(43) 公開日 平成5年(1993)10月12日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 1 0 M 159/12		7419-4H		
163/00				
// (C 1 0 M 159/12				
159: 16				
133: 04		7419-4H		

審査請求 未請求 請求項の数4(全 60 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平4-242561	(71) 出願人	391007091 エチル・ペトロリウム・アディティブズ・ インコーポレーテッド ETHYL PETROLEUM ADD ITIVES, INCORPORATED アメリカ合衆国ミズーリ州63102-1886セ ントルイス・サウスフォースストリート20
(22) 出願日	平成4年(1992)8月20日	(72) 発明者	アンドリユー・ジョージ・パベイ アメリカ合衆国ミズーリ州63011マンチエ スター・ラスティツクメイナーサークル 897
(31) 優先権主張番号	7 4 7 9 3 9	(74) 代理人	弁理士 小田島 平吉
(32) 優先日	1991年8月21日		
(33) 優先権主張国	米国 (U S)		
(31) 優先権主張番号	7 4 7 9 4 2		
(32) 優先日	1991年8月21日		
(33) 優先権主張国	米国 (U S)		
(31) 優先権主張番号	7 4 7 9 5 6		
(32) 優先日	1991年8月21日		
(33) 優先権主張国	米国 (U S)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 増強された性能を有する油添加剤濃縮物および潤滑剤

## (57) 【要約】

【構成】 少量部分の希釈剤油と、

a-1) 塩基性窒素および／または少なくとも1個のヒドロキシ基を含有する少なくとも1種の無灰分分散剤を、(i) 少なくとも1種の無機リンの酸もしくは無水物、または少なくとも1種の部分的もしくは全硫黄類似体、またはこれらのいずれかの混合物、および(ii) 少なくとも1種のホウ素化合物と、液体組成物が形成されるように同時に、またはいずれかの順番で順次に加熱することにより形成させた少なくとも1種の油溶性添加剤組成物その他の油溶性添加剤組成物；ならびに、

b) 少なくとも20重量%の硫黄含有量を有する、少なくとも1種の油溶性無金属、硫黄含有耐摩耗剤および／または耐極圧剤；よりなる大量部分の添加剤成分とを含有する添加剤濃縮物。

【効果】 本発明の添加剤濃縮物は、動物油、鉱物油、および合成油を含む潤滑粘性を有する基礎油の性能の大幅な改良に寄与する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 少量部分の希釈剤油と、

a-1) 塩基性窒素および／または少なくとも1個のヒドロキシル基を含有する少なくとも1種の無灰分分散剤を、(i) 少なくとも1種の無機リンの酸もしくは無水物、または少なくとも1種の部分的もしくは全硫黄類似体、またはこれらのいずれかの混合物、および(ii) 少なくとも1種のホウ素化合物と、液体組成物が形成されるように同時に、またはいずれかの順番で順次に加熱することにより形成させた少なくとも1種の油性添加剤組成物；または、

a-2) (i) 塩基性窒素および／または少なくとも1個のヒドロキシル基を含有する少なくとも1種の無ホウ素油性無灰分分散剤を、(ii) 少なくとも1種の無機リンの酸と、液体無ホウ素、リン含有組成物が形成されるように加熱することにより形成させた少なくとも1種の油性無ホウ素添加剤組成物；または、

a-3) 塩基性窒素および／または少なくとも1個のヒドロキシル基を含有する少なくとも1種の無灰分分散剤を、(i) 少なくとも1種の水加水分解可能な有機リン化合物および水、ならびに(ii) 少なくとも1種のホウ素化合物と、液体リンおよびホウ素含有組成物が形成されるように同時に、またはいずれかの順番で順次に加熱することにより形成させた、1種または2種以上の油性添加剤成分；または、

a-4) (i) 塩基性窒素および／または少なくとも1個のヒドロキシル基を含有する少なくとも1種の無ホウ素油性無灰分分散剤を(ii) 少なくとも1種の水加水分解可能な有機リン化合物および水と、液体無ホウ素、リン含有組成物が形成されるように同時に、またはいずれかの順番で順次に加熱することにより形成させた、1種または2種以上の油性無ホウ素添加剤組成物；ならびに、

b) 少なくとも20重量%の硫黄含有量を有する少なくとも1種の油性無金属、硫黄含有耐摩耗剤および／または耐極圧剤；よりなる大量部分の添加剤成分とを含有する、成分 a-1)、a-2)、a-3) または a-4) と b) とが成分 b) 中の硫黄の成分 a-1)、a-2)、a-3) または a-4) 中のリンに対する質量比(重量:重量)が8:1ないし30:1の範囲である比率で存在する添加剤濃縮物。

【請求項2】 大量部分の少なくとも1種の潤滑粘性の基礎油と少量部分の請求項1記載の添加剤成分とを含有する油性組成物。

【請求項3】 請求項2記載の油性組成物をこの種の表面用の潤滑剤としての使用のために提供する、または使用することよりなる、相互に極めて近接して相対的に運動する金属表面を潤滑する方法。

【請求項4】 潤滑剤が請求項2記載の油性組成物であることを特徴とする、相互に極めて近接して相対的に

運動する潤滑を要する金属表面とその他の潤滑剤とを含有する機械装置。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】本発明は、増強された性能を有する添加剤濃縮物および油性組成物(すなわち潤滑油と機能性流体との)に関するものである。

【0002】これまで、とりわけ硫黄含有耐摩耗性添加剤および／または極圧添加剤、リン含有耐摩耗性添加剤および／または極圧添加剤等の添加剤成分を含有する幾つかの添加剤濃縮物が提案され、使用されてきた。この種の他の添加剤成分の中には酸性成分、たとえばカルボン酸、ヒドロカルビルリン酸およびヒドロカルビルチオリン酸；塩基性成分、たとえばアミン；ならびに無灰分分散剤、たとえばホウ素化スクシニミドがある。

【0003】高級な自動車用ギアオイルの用途に好適であるためには、最終製品の潤滑油組成物およびこれを製造するための添加剤濃縮物は、アメリカ石油協会(American Petroleum Institute)のGL-5規格の要求に合致するように配合しなければならない。これには一連の標準試験に合格することが含まれる。加えて、L-60試験の清浄ギアに対する対策が市場における重要な配慮である。知られる限りでは、極めて限られた数の潤滑剤添加剤単位がGL-5の承認を受けているに過ぎない。したがって、これらのものの以外のGL-5品質試験で良好な成果を挙げるギアオイル単位に対する、特にGL-5の要求を満足し得る単位に対する要望が存在する。

【0004】加えて、GL-5の要求に合致するのみでなく、標準的な遊星運動拍車ギア試験においてより優れた結果を与える自動車用ギアオイル配合剤に対する要望も存在する。

【0005】その他の要望は、潤滑剤、たとえばクランクケース潤滑剤、ギア潤滑剤、手動および自動動力伝達流体、油基剤水力流体、湿式ブレーキ流体、ならびに、同様な潤滑剤および機能性流体に高度の分散性と高度の摩耗抵抗性とを与える、無灰分または低灰分潤滑剤添加剤単位に対するものである。

【0006】その他の要望は、合成基礎油中で十分に性能を発揮する、自動車または工業用のギアオイル単位に対するものである。

【0007】本発明の具体例の一つに従えば、少量部分の希釈剤油と、

a-1) 塩基性窒素および／または少なくとも1個のヒドロキシル基を含有する少なくとも1種の無灰分分散剤を、(i) 少なくとも1種の無機リンの酸もしくは無水物、または少なくとも1種の部分的もしくは全硫黄類似体、またはこれらのいずれかの混合物、および(ii) 少なくとも1種のホウ素化合物と、液体組成物が形成されるように同時に、またはいずれかの順番で順次に加熱することにより形成させた少なくとも1種の油性添加剤組成物；または、

3

a-2) (i) 塩基性窒素および／または少なくとも1個のヒドロキシル基を含有する少なくとも1種の無ホウ素油溶性無灰分散剤を、(ii) 少なくとも1種の無機リンの酸と、液体無ホウ素、リン含有組成物が形成されるように加熱することにより形成させた少なくとも1種の油溶性無ホウ素添加剤組成物；または、

a-3) 塩基性窒素および／または少なくとも1個のヒドロキシル基を含有する少なくとも1種の無灰分散剤を、(i) 少なくとも1種の水加水分解可能な有機リン化合物および水、ならびに(ii) 少なくとも1種のホウ素化合物と、液体リンおよびホウ素含有組成物が形成されるように同時に、またはいずれかの順番で順次に加熱することにより形成させた、1種または2種以上の油溶性添加剤成分；または、

a-4) (i) 塩基性窒素および／または少なくとも1個のヒドロキシル基を含有する少なくとも1種の無ホウ素油溶性無灰分散剤を(ii) 少なくとも1種の水加水分解可能な有機リン化合物および水と、液体無ホウ素、リン含有組成物が形成されるように同時に、またはいずれかの順番で順次に加熱することにより形成させた、1種または2種以上の油溶性無ホウ素添加剤組成物；ならびに、

b) 少なくとも20重量%の硫黄含有量を有する少なくとも1種の油溶性無金属、硫黄含有耐摩耗剤および／または耐極圧剤；よりなる大量部分の添加剤成分とを含有する添加剤濃縮物が提供される。

【0008】以下に使用する“成分 a)”の語は、上の各成分 a-1)、a-2)、a-3) および a-4) を集合的に呼ぶものである。

【0009】この種の組成物の成分 a) と b) との間の協同作用により、通常はいずれにせよより高濃度の成分 b) により達成される性能レベル（スラッジ形成および／または沈積の減少、ならびにギアおよび／または他の相互に接触して相対的に運動する金属表面の摩耗の減少）を達成することが可能になる。

【0010】より特定的には、成分 a) と b) との間の協同作用により、以下の重要な性能改良効果を与えられる：

- 1) 特に高速および衝撃の条件下で相互に極めて近接して相対的に運動している金属の機械エネルギー移動表面にある隆起部分の微細熔着の結果生ずるような切り傷または横傷の防止；
- 2) 特に低速および高トルクの条件下で相互に極めて近接して相対的に運動している金属表面の金属変形または表面流動の結果生ずるような隆起および切り裂きの防止；
- 3) 特に低速および高トルクの条件下で相互に極めて近接して相対的に運動している金属表面の金属疲労の結果生ずるような窪みおよび割れの防止；
- 4) 特に高温条件下で作動している場合の、基礎油中

4

のスラッジおよびワニスの形成、ならびに／または、エンジン、水力系、ギアボックス、動力伝達等の機構の固定部分および相対運動部分の双方へのスラッジおよび／またはワニスの沈積の防止。

【0011】したがって、本発明記載の添加剤の組合わせは、動物油、鉱物油、および合成油を含む潤滑粘性を有する基礎油の性能の大幅な改良に寄与する能力を有する。たとえば、種々の API の GL-5 試験法にかけた場合に、本発明記載の潤滑剤組成物において有意に改良された性質、たとえば標準 L-42 試験で見られる増強された極圧性、標準 L-33 試験で見られる改良された防錆性能、および／または標準 L-60 試験で見られる清浄ギアが達成される。実際に、本発明記載の特に好ましい組成物は、API の GL-5 試験法の全ての要求を満足するものである。加えて、本発明記載の特に好ましい組成物は、標準的な遊星運動拍車ギア試験において優れた性質を示す。

【0012】上に挙げたもののような最適の有利な性能効果を達成するためには、成分 a) および b) は、成分 b) 中の硫黄の成分 a) 中のリンに対する質量比（重量：重量）が 8：1 ないし 30：1 範囲に、より好ましくは 10：1 ないし 20：1 の範囲に、最も好ましくは 14：1 ないし 20：1 の範囲にあるような比率であるべきである。本発明記載の最終製品の潤滑油は、通常は少なくとも約 0.5 % の硫黄を成分 b) として含有し、好ましくは、本件組成物の全重量の 1 ないし 3 重量%の範囲の、より好ましくは 1.5 ないし 3 重量%の範囲の最終製品の潤滑油中の硫黄含有量を与えるような量の成分 b) を含有する。

【0013】好ましい具体例においては、上記の添加剤濃縮物は、さらに以下の添加剤成分の1種または2種以上をも含有する：

- c) 少なくとも1種の、リンの単量体五価酸のモノまたはジヒドロカルビルエステルの油溶性アミン塩、好ましくは上記の酸がリン酸またはモノチオリン酸であるもの；および／または
- d) 少なくとも1種の、ジチオリン酸の油溶性トリヒドロカルビルエステル；および／または
- e) 少なくとも1種の、カルボン酸の油溶性アミン塩；および／または
- f) 少なくとも1種の油溶性解乳化剤；および／または
- g) 少なくとも1種の油溶性銅腐食防止剤。

【0014】成分 a-2) または a-4) を使用する場合には、以下の添加剤成分も好ましい具体例に使用することができる：

- h) 少なくとも1種の油溶性または油分散性のホウ素含有添加剤組成物。

【0015】大量成分の少なくとも1種の潤滑粘性の油と少量成分の上に挙げた種々の添加剤の組合わせとを含

5

有する潤滑剤組成物も、本発明により提供される。

【0016】本発明記載の組成物は好ましくは、無灰分組成物（すなわち、金属含有添加剤成分を含有しない）または低灰分組成物（すなわち、本発明記載の添加剤濃縮物または添加剤の組合わせを10重量%の全濃度で含有する基礎油が、全組成物の重量1,000,000部あたり100重量部を超える金属を、好ましくは50重量部を超える金属を含有しない）である。

【0017】成分 a) - - すなわち a-1)、a-2)、a-3) または a-4) - - は、本発明記載の組成物の必須の構成成分である。

【0018】成分 a-1) - ホスホリル化およびホウ素化した無灰分分散剤

これらの油溶性添加剤成分は、塩基性窒素および／または少なくとも1個のヒドロキシル基を含有する少なくとも1種の無灰分分散剤を、(i) 少なくとも1種の無機リンの酸もしくは無水物、または少なくとも1種のその部分的もしくは全硫黄類似体、またはこれらのいずれかの組合わせ、および(ii) 少なくとも1種のホウ素化合物と、液体組成物が形成されるように同時に、またはいずれかの順序で順次に加熱することにより形成される。成分(i) および(ii) と同時に、またはいずれかの順序で順次に加熱する無灰分分散剤は、好ましくは塩基性窒素および／または少なくとも1個のヒドロキシル基を含有する完成品の無灰分分散剤である。たとえば、慣用の手法で形成されたいかなる適当な無灰分分散剤も、1種または2種以上のホウ素化合物とともに加熱してホウ素化を起こさせることができ、ついで、得られる生成物の混合物を1種または2種以上の無機リン化合物とともに、液体リン含有およびホウ素含有組成物〔組成物 a-1) 〕が生成するように加熱することができる。逆に、完成品の無灰分分散剤を1種または2種以上の無機リン化合物と加熱し、その後、生成物の混合物を1種または2種以上のホウ素化合物と、液体リン含有およびホウ素含有組成物が生成するように加熱することもできる。成分 a-1) を形成させる好ましい方法は、完成品の無灰分分散剤を1種または2種以上の無機リン化合物と1種または2種以上のホウ素化合物との組合わせとともに加熱して、液体リン含有およびホウ素含有組成物を形成させることである。換言すれば、好ましい手法で成分 a-1) を形成させるには、完成品の無灰分分散剤を1種または2種以上の無機リン化合物および1種または2種以上のホウ素化合物と同時に加熱する。全ての場合に、得られる液体生成物の組成物は化学分析にかけた場合にリンおよびホウ素の双方の存在を示す。

【0019】塩基性窒素および／または少なくとも1種のヒドロキシル基を含有する完成品の無灰分分散剤を使用するよりは、むしろ、

1) 1種または2種以上の適当なホウ素化合物（たとえばホウ素エステルまたは酸化ホウ素）の存在下に無灰

6

分分散剤を形成させ、ついで、得られる組成物を1種または2種以上の無機リン化合物と加熱するか；または、

2) 1種または2種以上の適当な無機リン化合物（たとえば酸化リンまたは硫化リン）の存在下に無灰分分散剤を形成させ、ついで、得られる組成物を1種または2種以上のホウ素化合物と加熱するか；または、

3) 1種または2種以上の適当なホウ素化合物（上記の1)を参照）および1種または2種以上の適当な無機リン化合物（上記の2)を参照）の存在下に無灰分分散剤を形成させるか；または、

4) 1種または2種以上のホウ素化合物を、無灰分分散剤の形成に使用する塩基性窒素含有、および／またはヒドロキシル含有反応剤とともに加熱し、得られるホウ素化反応剤を用いて無灰分分散剤を形成させ、ついで得られる無灰分分散剤を1種または2種以上の無機リン化合物と加熱するか；または、

5) 1種または2種以上の無機リン化合物を、無灰分分散剤の形成に使用する塩基性窒素含有、および／またはヒドロキシル基含有反応剤とともに加熱し、得られるホスホリル化反応剤を用いて無灰分分散剤を形成させ、ついで得られる無灰分分散剤を1種または2種以上のホウ素化合物と加熱するか；または、

6) 1種または2種以上の無機リン化合物および1種または2種以上のホウ素化合物を、無灰分分散剤の形成に使用する塩基性窒素含有、および／またはヒドロキシル基含有反応剤とともに加熱し、得られるホスホリル化およびホウ素化した反応剤を用いて無灰分分散剤を形成させることにより、成分 a-1) を製造することも可能である。

【0020】全ての場合に、最終生成物の組成物〔成分 a-1) 〕は、分析においてホウ素およびリンの存在を示す液体組成物であるべきである。

【0021】成分 a-2) - ホスホリル化無灰分分散剤  
この油溶性添加剤成分は、(i) 塩基性窒素および／または少なくとも1個のヒドロキシル基を含有する少なくとも1種の無ホウ素油溶性無灰分分散剤を(ii) 少なくとも1種の無機リンの酸と、液体無ホウ素、リン含有組成物が形成されるように加熱することにより形成される。

【0022】本件方法に使用される無灰分分散剤は、好ましくは塩基性窒素および／または少なくとも1個のヒドロキシル基を含有する完成品の無灰分分散剤である。たとえば、慣用の手法で形成される適当な無ホウ素無灰分分散剤のいずれかを、1種または2種以上の無機リンの酸とともに加熱してホスホリル化を起こさせることができる。得られる液体生成物の組成物は、化学分析にかけた場合にリンの存在を示す。

【0023】塩基性窒素および／または少なくとも1種のヒドロキシル基を含有する完成品の無灰分分散剤を使

7

用するよりも、むしろ、成分 a-2) を

1) 1種または2種以上の適当な無機リンの酸の存在下に無灰分分散剤を形成させるか；または、

2) 1種または2種以上の無機リンの酸を、無灰分分散剤の形成に使用する塩基性窒素含有、および／またはヒドロキシル基含有反応剤とともに加熱し、得られるホスホリル化反応剤を用いて無灰分分散剤を形成させることにより製造することも可能である。

【0024】全ての場合に、最終生成物の組成物〔成分 a-2)〕は、分析においてリンの存在を示す液体であるべきである。

【0025】成分 a-3) - ホスホリル化およびホウ素化した無灰分分散剤

この油性添加剤組成物は、塩基性窒素および／または少なくとも1個のヒドロキシル基を含有する少なくとも1種の無灰分分散剤を、(i) 少なくとも1種の水加水分解可能なリンの有機化合物 - - 好ましくはリンの酸の水加水分解可能なエステル - - および水、ならびに (ii) 少なくとも1種のホウ素化合物と、液体リン含有、およびホウ素含有組成物が形成されるように同時に、またはいずれかの順序で順次に加熱し、これから水を除去することにより形成される。成分 (i) および (ii) と同時に、またはいずれかの順序で順次に加熱する無灰分分散剤は、好ましくは塩基性窒素および／または少なくとも1個のヒドロキシル基を含有する完成品の無灰分分散剤である。たとえば、慣用の手法で形成される適当な分散剤のいずれかを、1種または2種以上のホウ素化合物とともに加熱してホウ素化を起こさせることができ、ついで、得られる生成物の混合物を水および1種または2種以上の水加水分解可能な有機リン化合物とともに、液体リン含有およびホウ素含有組成物〔組成物 a-3)〕が生成するように加熱することができる。逆に、完成品の無灰分分散剤を水および1種または2種以上の水加水分解可能な有機リン化合物と加熱し、その後、生成物の混合物を1種または2種以上のホウ素化合物と、液体リン含有およびホウ素含有組成物が生成するように加熱することもできる。成分 a-3) を形成させる好ましい方法は、完成品の無灰分分散剤を水、1種または2種以上の水加水分解可能な有機リン化合物および1種または2種以上のホウ素化合物の組合せとともに加熱して、液体リン含有およびホウ素含有組成物を形成させることである。換言すれば、好ましい手法で成分 a-3) を形成させるには、完成品の無灰分分散剤を水、1種または2種以上の水加水分解可能な有機リン化合物および1種または2種以上のホウ素化合物と同時に加熱する。全ての場合に、得られる液体生成物の組成物は化学分析にかけた場合にリンおよびホウ素の双方の存在を示す。

【0026】液体リン含有、およびホウ素含有組成物の形成において、水は少なくとも (i) および (ii) と (同

8

時に行うならば) の加熱中に、もしくは加熱後に、または少なくとも (i) と (順次に行うならば) の加熱中に、もしくは加熱後に除去する。この加熱は、水加水分解可能な有機リン化合物の部分、または全加水分解が起きるような条件下で行う。

【0027】塩基性窒素および／または少なくとも1個のヒドロキシル基を含有する完成品の無灰分分散剤を使用するよりは、むしろ、

1) 1種または2種以上のホウ素化合物 (たとえばホウ素エステルまたは酸化ホウ素) の存在下に無灰分分散剤を形成させ、ついで、得られる組成物を水の存在下に1種または2種以上の水加水分解可能な有機リン化合物と加熱するか；または、

2) 1種または2種以上の水加水分解可能な有機リン化合物の存在下に無灰分分散剤を形成させ、ついで、得られる組成物を水の存在下に1種または2種以上のホウ素化合物と加熱するか；または、

3) 1種または2種以上のホウ素化合物および1種または2種以上の水加水分解可能な有機リン化合物の存在下に無灰分分散剤を形成させ、この無灰分分散剤を水の存在下に、無灰分分散剤の形成中に、もしくは形成後に加熱するか；または、

4) 1種または2種以上のホウ素化合物を、無灰分分散剤の形成に使用する塩基性窒素含有、および／またはヒドロキシル基含有反応剤とともに加熱し、得られるホウ素化反応剤を用いて無灰分分散剤を形成させ、ついで得られる無灰分分散剤を水の存在下に1種または2種以上の水加水分解可能な有機リン化合物と加熱するか；または、

5) 1種または2種以上の水加水分解可能な有機リン化合物を、水の存在下に、無灰分分散剤の形成に使用する塩基性窒素含有、および／またはヒドロキシル基含有反応剤とともに加熱し、得られるホスホリル化反応剤を用いて無灰分分散剤を形成させ、ついで得られる無灰分分散剤を1種または2種以上のホウ素化合物と加熱するか；または、

6) 水の存在下に、1種または2種以上の水加水分解可能な有機リン化合物および1種または2種以上のホウ素化合物を、無灰分分散剤の形成に使用する塩基性窒素含有、および／またはヒドロキシル基含有反応剤とともに加熱し、得られるホスホリル化およびホウ素化した反応剤を用いて無灰分分散剤を形成させることにより成分 a-3) を製造することも可能である。

【0028】全ての場合に、最終生成物の組成物〔成分 a-3)〕は、分析においてホウ素およびリンの存在を示す液体組成物であるべきである。

【0029】成分 a-4) - ホスホリル化無灰分分散剤  
この油性無ホウ素添加剤成分は、(i) 塩基性窒素および／または少なくとも1個のヒドロキシル基を含有する少なくとも1種の無ホウ素油性無灰分分散剤を、

(ii) 少なくとも1種の水加水分解可能な有機リン化合物と、液体無ホウ素、リン含有組成物が形成されるように加熱することにより形成される。

【0030】本件方法に使用される無灰分分散剤は、好ましくは塩基性窒素および／または少なくとも1個のヒドロキシル基を含有する完成品の無灰分分散剤である。たとえば、慣用の手法で形成された適当な無ホウ素無灰分分散剤のいずれかを、水および1種または2種以上の水加水分解可能な有機リン化合物とともに加熱してホスホリル化を起こさせることができる。得られる液体生成物の組成物は、化学分析にかけた場合にリンの存在を示す。

【0031】塩基性窒素および／または少なくとも1個のヒドロキシル基を含有する完成品の無灰分分散剤を使用するよりも、むしろ、

1) 水および1種または2種以上の適当な水加水分解可能な有機リン化合物の存在下に無灰分分散剤を形成させるか；または、

2) 水および1種または2種以上の水加水分解可能な有機リン化合物を、無灰分分散剤の形成に使用する塩基性窒素含有、および／またはヒドロキシル基含有反応剤とともに加熱し、得られるホスホリル化反応剤を用いて無灰分分散剤を形成させることにより成分 a-4) を製造することも可能である。

【0032】全ての場合に、最終生成物の組成物〔成分 a-4)〕は、分析においてリンの存在を示す液体組成物であるべきである。

【0033】その形成中に、またはその形成後に成分 a-3) または a-4) から水を除去するには種々の方法を使用することができる。好ましい方法には、水含有混合物を適当な高温に加熱している間に反応系に適当な真空を適用することが含まれる。この方法で水が容易に除去される。低級アルコール、たとえばメタノール、エタノール、プロパノール、2-プロパノール、ブタノールまたはイソブチルアルコールから製造したリンエステルを使用してホスホリル化を行う場合には、加熱操作中に、またはその完了時に、工程中で遊離した低級アルコールと水との双方を生成物の混合物から除去することができる。

【0034】成分 a) の形成に使用する無灰分分散剤が室温（たとえば 25℃）において液体でなく、むしろ全体として、または部分的に凝集体の固体状態である全ての場合に、成分 a-1) もしくは a-3) の形成において分散剤をホスホリル化および／またはホウ素化（場合に応じて）にかける前に、または成分 a-2) もしくは a-4) の形成におけるホスホリル化の前に、この種の分散剤を適当な溶媒または希釈剤（分散剤の溶解に必要であるならば極性溶媒でも無極性溶媒でもよい）に溶解させるのが好ましい。この関連では、本件明細書中で使用する“液体生成物が生成するように”の句は、この種の

固体状態の分散剤との関連で、上記の溶媒または希釈剤を含有する成分 a) が、より低温では分散剤が全体として、または部分的に固体状態に戻るがあっても、室温（たとえば 25℃）では凝集体の液体状態にあることを意味する。もちろん、いずれの場合にも成分 a-1) は本件明細書中で以下に示される意味で油溶性でなければならない。

【0035】成分 a) の形成に使用する方法とは無関係に、大きな（すなわち、非分散性の）固体が生成するか、または液体生成物の生成後にもその中に留まるいずれの場合にもこの種の固体は除去すべきであり、種々の通常分離技術、たとえば濾過、遠心または傾瀉のいずれかみより容易に除去することができる。

【0036】何らかの方法により製造した、本発明の実施に成分 a) として使用する全ての最終生成物の組成物の実際の化学構造は絶対的な確実さをもって知られていないわけではない。リン含有部分とホウ素含有部分とが無灰分分散剤に化学的に結合していると考えられており、ある場合にはこのことが知られているが、ある場合には成分 a) が全体として、または部分的にリン含有および／またはホウ素含有種または部分を含有するミセル構造体であることも可能である。したがって、本発明は成分 a) に関するいかなる構造形状にも限定されておらず、また限定され则认为られるべきでもない。上記のように、必要な全てのことは、成分 a) が油溶性の液体であること、および分析にかければリンの、また a-1) および a-3) の場合にはホウ素の存在を示すことである。加えて、成分 a) は分散性をも有するべきである。

【0037】種々の標準的な方法のいずれをも分散剤中のリンおよびホウ素の存在を示す分析に使用することができるが、ASTM D-4951 に示されている分析方法を使用するのが望ましい。この方法においては、パーキン-エルマープラズマ 40 放射分光計 (Perkin-Elmer Plasma 40 Emission Spectrometer) を使用するのが便利である。許容し得る測定の分析用波長は、リンおよびホウ素に対してそれぞれ 213.618 nm および 249.773 nm である。

【0038】成分 a) は、a-1) もしくは a-3) のリン含有およびホウ素含有種および／または部分、または a-2) もしくは a-4) のリン含有種および／または部分以外にも、たとえば窒素含有および／または酸素含有および／または硫黄含有種もしくは部分のような化学種および／または部分を、初期の無灰分分散剤自体の基本的な部分を形成する塩基性窒素および／またはヒドロキシル基以外に含有していてもよい。有機リン含有化合物は無機リン化合物とともに成分 a-1) または a-2) の製造に使用し得ると、また、無機リン含有化合物は水および1種または2種以上の水加水分解可能な有機リン化合物とともに成分 a-3) または a-4) の製造に使用し

得ると理解すべきである。さらに、1種または複数種の無機リン化合物は、たとえばリンと硫黄との混合物を加熱して硫化リンを形成させることにより、または1種もしくは2種以上の有機リン化合物を処理してこれを全体として、もしくは部分的に1種または2種以上の無機リン化合物に転化させることにより、工程内で形成させることもできる。上記の1種または複数種の水加水分解可能な有機リン化合物も、たとえば1種または2種以上のアルコールまたはフェノールを1種または2種以上のハロゲン化リン（たとえば、式中の各Rが独立にヒドロカルビル基である  $\text{PCl}_3$ 、 $\text{POCl}_3$ 、 $\text{PSCl}_3$ 、 $\text{R}_2\text{PCl}_2$ 、 $\text{ROPCl}_2$ 、 $\text{RSPCl}_3$ 、 $\text{RPOCl}_2$ 、 $\text{ROPOCl}_2$ 、 $\text{RSPOCl}_2$ 、 $\text{RPSCl}_2$ 、 $\text{ROPSCl}_2$ 、 $\text{RSPSCl}_2$ 、 $\text{R}_2\text{PCl}$ 、 $(\text{RO})_2\text{PCl}$ 、 $(\text{RS})_2\text{PCl}$ 、 $(\text{RO})(\text{RS})\text{PCl}$ 、 $\text{R}_2\text{POCl}$ 、 $(\text{RO})_2\text{POCl}$ 、 $(\text{RS})_2\text{POCl}$ 、 $(\text{RO})(\text{RS})\text{POCl}$ 、 $\text{R}_2\text{PSCl}$ 、 $(\text{RO})_2\text{PSCl}$ 、 $(\text{RS})_2\text{PSCl}$ ）と加熱し、このようにして形成させた水加水分解可能なリンエステルを加水分解するために系に水を導入することにより、工程内で形成させることができる。

【0039】本件明細書中で使用する“ホスホリル化された”の語は、無灰分分散剤が1種もしくは2種以上の無機リン化合物とともに〔成分 a-1）および a-2）〕、または1種もしくは2種以上の水加水分解可能な有機リン化合物および水とともに〔成分 a-3）および a-4）〕、得られる生成物が分析においてリンの存在を示すように加熱されたことを意味する。同様に、本件明細書中で使用する“ホウ素化された”の語は、無灰分分散剤が1種もしくは2種以上のホウ素化合物とともに、得られる生成物が分析においてホウ素の存在を示すように加熱されたことを意味する。“ホスホリル化された”および“ホウ素化された”の語は、得られる組成物が化学的に結合したリンまたはホウ素を含有することを必要とすると考えるべきではない。

【0040】種々の無灰分分散剤のいかなるものも、本発明記載の組成物の成分 a）の形成に使用することができる。これには、以下の型のものが含まれる：

**A 型 - カルボキシル無灰分分散剤。** これは、(i) アシル化剤、たとえばモノカルボン酸、またはジカルボン酸もしくは他のポリカルボン酸、またはその誘導体と (ii) アミノ基および／またはヒドロキシル基を含有する1種または2種以上の化合物との、アシル化反応生成物が塩基性窒素および／または少なくとも1個のヒドロキシル基を含有することになるような反応の反応生成物である。本件明細書中でカルボキシル無灰分分散剤と呼ぶこの生成物は、英国特許明細書第 1,306,529 号ならびに以下の米国特許：3,163,603；3,184,474；3,215,707；3,219,666；3,271,310；3,272,746；3,281,357；3,306,908；3,311,558；3,316,177；3,340,281；3,341,542；3,346,493；3,381,022；3,399,141；3,415,750；3,4

33,744；3,444,170；3,448,048；3,448,049；3,451,933；3,454,607；3,467,668；3,522,179；3,541,012；3,542,678；3,574,101；3,576,743；3,630,904；3,632,510；3,632,511；3,697,428；3,725,441；3,868,330；3,948,800；4,234,435 および Re 26,433 を含む多くの特許に記載されている。カルボキシル無灰分分散剤には幾つかの下位範疇がある。成分 a）の形成における使用に好ましい型を構成するような範疇の一つは、ポリアミンスクシニミドよりなる、より好ましくはそのコハク酸基が少なくとも30個の炭素原子を有するヒドロカルビルを含有するポリアミンスクシニミドよりなるものである。この種の化合物の形成に使用するポリアミンは、炭化水素置換コハク酸またはその酸誘導体、たとえば酸無水物、低級アルキルエステル、酸ハロゲン化物または酸エステルとの反応でイミド基を形成し得る少なくとも1個の第1級アミノ基を含有する。この種の分散剤の代表例は米国特許第 3,172,892；3,202,678；3,216,936；3,219,666；3,254,025；3,272,746；および 4,234,435 号に与えられている。アルケニルスクシニミドは通常の方法で、たとえば、アルケニルコハク酸無水物、酸、酸エステル、酸ハロゲン化物または低級アルキルエステルを、少なくとも1個の第1級アミノ基を含有するポリアミンとともに加熱して形成させることができる。アルケニルコハク酸無水物は、オレフィンと無水マレイン酸との混合物を 180° - 220°C に加熱して容易に製造することができる。オレフィンとは好ましくは低級モノオレフィン、たとえばエチレン、プロピレン、1-ブテンおよびイソブテンの重合体または共重合体である。より好ましいアルケニル基源は、10,000 またはそれ以上の数平均分子量を有するポリイソブテンからのものである。より好ましい具体例においては、アルケニル基は 500 - 5,000 の、好ましくは 700 - 2,500 の、より好ましくは 700 - 1,400 の、特に 800 - 1,300 の数平均分子量（本件明細書において以下に詳細に記載する方法を用いて測定した値）を有するポリイソブテニル基である。ポリイソブテンの製造に使用するイソブテンは、通常は（必須ではなく）イソブテンと他の  $\text{C}_4$  異性体、たとえば 1-ブテンとの混合物である。したがって、厳密に言えば、無水マレイン酸と、イソブテンと他の  $\text{C}_4$  異性体、たとえば 1-ブテンとの混合物から製造した“ポリイソブテン”とから形成させたアシル化剤は、“ポリブテニルコハク酸無水物”と呼ぶことができ、これを用いて製造したスクシニミドは“ポリブテニルスクシニミド”と呼ぶことができるが、この種の物質をそれぞれ“ポリイソブテニルコハク酸無水物”および“ポリブテニルスクシニミド”と呼ぶのが一般的である。本件明細書中で使用する“ポリイソブテニル”は、高純度イソブテンから、またはイソブテンと他の  $\text{C}_4$  異性体、たとえば 1-ブテンとのより不純な混合物から製造したアルケニル部分を表すのに使用する。

13

【0041】無灰分分散剤の形成に使用し得るポリアミンには、少なくとも1個の反応してイミド基を形成し得る第1級アミノ基を有する全てのものが含まれる。2、3の代表例には、2個または3個以上の第1級アミノ基を含有する枝分かれ鎖のアルカン、たとえばテトラアミノネオペンタン、ポリアミノアルカン、たとえば2-(2-アミノエチルアミノ)-エタノールおよび2-[2-(2-アミノエチルアミノ)-エチルアミノ]-エタノール；その少なくとも1個が第1級アミノ基である2個または3個以上のアミノ基を含有する異節環状化合物、たとえば1-(β-アミノエチル)-2-イミザゾリドン、2-(2-アミノエチルアミノ)-5-ニトロピリジン、3-アミノ-N-エチルピペリジン、2-(2-アミノエチル)-ピリジン、5-アミノインドール、3-アミノ-5-メルカプト-1,2,4-トリアゾール、および4-(アミノメチル)-ピペリジン；ならびにアルキレンポリアミン、たとえばプロピレンジアミン、ジプロピレントリアミン、ジ-(1,2-ブチレン)-トリアミン、N-(2-アミノエチル)-1,3-プロパンジアミン、ヘキサメチレンジアミンおよびテトラ-(1,2-プロピレン)-ペンタミンが含まれる。

【0042】最も好ましいアミンは、式中のnが1ないし10である式

【0043】

【化1】 $H_2N(CH_2CH_2NH)_nH$

で表し得るエチレンポリアミンである。これには：nが混合物の平均値である場合にはその混合物をも含むエチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミンが含まれる。各末端に第1級アミノ基を有するエチレンポリアミンは、モノアルケニルスクシニミドおよびビスアルケニルスクシニミドを形成することができる。市販のエチレンポリアミン混合物は通常、少量の枝分かれ種および環状種、たとえばN-アミノエチルピペラジン、N,N'-ビス-(アミノエチル)-ピペラジン、N,N'-ビス-(ピペラジニル)-エタン等の化合物を含有する。好ましい市販の混合物は、ほぼジエチレントリアミンからペンタエチレンヘキサミンまでに相当する範囲内の全般的な組成を有するが、一般には、全体としてテトラエチレンペンタミンに相当する混合物が最も好ましい。ポリアルキレンポリアミンの製造方法は公知であり、文献に報告されている。たとえば米国特許第4,827,037および4,983,736号、ならびにEP公開番号412,611；412,612；412,613；および412,615号を、また、これらに引用されている文献を参照されたい。

【0044】したがって、本発明における使用に特に好ましい無灰分分散剤はポリエチレンポリアミン、たとえば“トリエチレンテトラミン”または“テトラエチレンペンタミン”として市販されている公知の混合物と、ポリオレフィン、好ましくは500ないし5,000の、好ましくは700ないし2,500の、より好ましくは700ない

14

し1,400の、特に800ないし1,300の数平均分子量を有するポリイソブテンと不飽和ポリカルボン酸または無水物、たとえば無水マレイン酸、マレイン酸またはフマル酸との反応により製造した炭化水素置換カルボン酸または無水物（または他の適当な酸誘導体）との、2種または3種以上のこの種の物質の混合物を含む反応生成物である。

【0045】本件明細書中で使用する“スクシニミド”の語は、上記のアミン反応剤と炭化水素置換カルボン酸または無水物（または同様な酸誘導体）反応剤との間の反応の完成した反応生成物を包含するものを意味し、生成物が第1級アミノ基と無水物部分との反応より得られる型のイミド結合に加えてアミド結合、アミジン結合および/または塩結合を有する可能性のある化合物をも包含することを意図している。

【0046】アルケニルスクシニミドのアルケニル基中の残留不飽和は、所望ならば反応部位として使用することもできる。たとえば、アルケニル置換基を水素化してアルキル置換基を形成させることもできる。同様に、アルケニル置換基のオレフィン性結合を硫酸化、ハロゲン化、またはヒドロハロゲン化することもできる。通常は、この種の技術により得られるものがほとんどないので、アルケニルスクシニミドの成分a)の前駆体としての使用が好ましい。

【0047】成分a)の形成に使用し得るカルボキシル無灰分分散剤の他の下位範疇には、アルケニルコハク酸エステルおよび2-20個の炭素原子と2-6個のヒドロキシル基を含有する多価アルコールのジエステルが含まれる。代表例は米国特許第3,331,776；3,381,022および3,522,179号に記載されている。これらのエステルのアルケニルコハク酸部分は、その好ましい亜種および最も好ましい亜種、たとえばそのアルケニル基が少なくとも30個の炭素原子を含有するアルケニルコハク酸および無水物、注意すべきものとしては、そのポリイソブテニル基が500ないし5,000の、好ましくは700ないし2,500の、より好ましくは700ないし1,400の、特に800ないし1,300の数平均分子量を有するポリイソブテニルコハク酸および無水物を含む上記のスクシニミドのアルケニルコハク酸部分に相当する。スクシニミドの場合と同様に、アルケニル基は水素化、またはオレフィン性二重結合が関与する他の反応にかけることができる。

【0048】エステルの製造に有用なアルコールには、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、プロピレングリコール、トリプロピレングリコール、グリセロール、ソルビトール、1,1,1-トリメチロールエタン、1,1,1-トリメチロールプロパン、1,1,1-トリメチロールブタン、ペンタエリトリールおよびジペンタエリトリールが含まれる。



【0049】コハク酸エステルは、アルケニルコハク酸、無水物または低級アルキル（たとえば  $C_1-C_4$ ）エステルとアルコールとの混合物を、水または低級アルカノールを蒸留除去しながら単に加熱することにより、容易に製造される。酸エステルの場合には、より少量のアルコールを使用する。実際に、アルケニルコハク酸無水物から生成する酸エステルは水を発生しない。

【0050】成分 a) の形成に有用なカルボキシル無灰分分散剤のその他の下位範疇は、アルケニルコハク酸のエステル-アミド混合物を包含する。これは、上記のアルケニルコハク酸、無水物または低級アルキルエステルをアルコールおよびアミンと、これらを順次に、または混合物として添加して加熱することにより製造し得る。上記のもののようなアルコールおよびアミンはまた、この具体例にも有用である。加えて、1種または2種以上のポリアミンとともに使用するならば、直鎖の、および/または枝分かれのある一価のアルコール、たとえば1-ブタノール、2-ブタノール、2-メチル-1-ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、オクタノール、デカノール、ラウリルアルコール、オレイルアルコール、エイコサノール、またはエチレングリコールモノメチルエーテルを使用することもできる。これに替えて、アミノアルコールを単独で、またはアルコールおよび/またはアミンとともに使用してエステル-アミド混合物を形成させることもできる。このアミノアルコールは2-20個の炭素原子、1-6個のヒドロキシ基および1-4個のアミノ窒素原子を含有することができる。例は、エタノールアミン、ジエタノールアミン、N-エタノールジエチレントリアミンおよびトリメチロールアミノメタンである。

【0051】ここでもまた、コハク酸エステル-アミドのアルケニル基は水素化し、または他のオレフィン性二重結合の関与する反応にかけることができる。

【0052】適当なエステル-アミド混合物の代表例は米国特許第 3,184,474 ; 3,576,743 ; 3,632,511 ; 3,804,763 ; 3,836,471 ; 3,862,981 ; 3,936,480 ; 3,948,800 ; 3,950,341 ; 3,957,854 ; 3,957,855 ; 3,991,098 ; 4,071,548 および 4,173,540 号に記載されている。

【0053】成分 a) の形成に有用なカルボキシル無灰分分散剤のその他の下位範疇は、ヒドロキシアリールスクシニミドのマンニヒ塩基誘導体を包含する。この種の化合物は、ポリアルケニルコハク酸無水物をアミノフェノールと反応させて N-(ヒドロキシアリール)-ヒドロカルビルスクシニミドを製造し、ついで、これをアルキレンジアミンまたはポリアルキレンポリアミン、およびアルデヒド（たとえばホルムアルデヒド）と、マンニヒ塩基反応で反応させて製造することができる。この種の合成の詳細は、米国特許第 4,354,950 に示されている。上記の他のカルボキシル無灰分分散剤の場合と同様に、アルケニルコハク酸無水物等のアシル化剤をポリオ

レフィン、好ましくは、500 ないし 5,000 の、好ましくは700ないし 2,500 の、より好ましくは 700 ないし 1,400 の、特に 800 ないし1,200の数平均分子量を有するポリイソブテンから誘導する。同様に、ポリアルケニル置換基における残留不飽和は、たとえば水素化または硫黄化の反応部位として使用することができる。

【0054】B型-ヒドロカルビルポリアミン分散剤成分 a) の形成に使用し得るこの無灰分分散剤の範疇も同様に、当業者には周知されており、文献に十分に記載されている。本件ヒドロカルビルポリアミン分散剤は一般に、平均で少なくとも約40 個の炭素原子を含有する脂肪族または脂環式のハロゲン化物（またはその混合物）の、1種または2種以上のアミン、好ましくはポリアルキレンポリアミンとの反応により製造される。この種のヒドロカルビルポリアミン分散剤の例は、米国特許第 3,275,554 ; 3,438,757 ; 3,454,555 ; 3,565,804 ; 3,671,511 ; 3,821,302 ; 3,394,576 号に、およびヨーロッパ特許刊行物第 382,405 号に記載されている。

【0055】本件ヒドロカルビル置換ポリアミンは一般に、分子中に塩基性窒素を含有する高分子量のヒドロカルビル-N-置換ポリアミンである。このヒドロカルビル基は典型的には 750 - 10,000 の範囲の、より一般的には 1,000 - 5,000 の範囲の数平均分子量を有する。

【0056】ヒドロカルビル基は脂肪族のものであっても脂環式のものであってもよく、偶発的な量の石油系鉱物油中の芳香族成分を除いて芳香族不飽和を持たない。このヒドロカルビル基は通常は、0 - 2 部位の不飽和を、好ましくは 0 - 1 部位のエチレン性不飽和を有する枝分かれ鎖の脂肪族基である。このヒドロカルビル基は好ましくは石油系の鉱物油、または 2 - 6 個の炭素原子を有する 1-オレフィンの単独重合体もしくは高次の重合体であるポリオレフィンから誘導する。エチレンは、好ましくは高次のオレフィンと共重合させて油溶性を保証する。

【0057】説明的な重合体には、ポリプロピレン、ポリイソブチレン、またはポリ-1-ブテンが含まれる。このポリオレフィン基は通常は、少なくとも炭素原子 6 個あたり 1 個の枝を炭素鎖に沿って、好ましくは少なくとも炭素原子 4 個あたり 1 個の枝を炭素鎖に沿って有する。これらの枝分かれ鎖炭化水素は、3 - 6 個の炭素原子を有するオレフィンの、好ましくは 3 - 4 個の炭素原子を有するオレフィンの重合により容易に製造される。

【0058】本件ヒドロカルビルポリアミン分散剤の製造に際しては、確定した構造を有する単一の化合物を使用することは希であろう。重合体と石油起源の炭化水素基との双方を用いれば、本件組成物は種々の構造と分子量とを有する物質の混合物である。したがって、分子量に関しては数平均分子量が予定される。さらに、特定の炭化水素基について述べる場合には、この基が市販の物

質に通常含有される混合物であることが予定される。たとえば、ポリイソブチレンは一定の分子量範囲を有し、少量の極めて高分子量の物質をも含有することが知られている。

【0059】特に好ましいヒドロカルビル置換アミンまたはポリアミンは、塩化ポリイソブチレンから製造される。

【0060】本件ヒドロカルビル置換ポリアミンの製造に使用するポリアミンは、好ましくは2ないし12個のアミン窒素原子と2ないし40個の炭素原子とを有するポリアミンである。このポリアミンをハロゲン化（たとえば塩化）ヒドロカルビルと反応させてヒドロカルビル置換ポリアミンを製造する。このポリアミンは、好ましくは1:1ないし10:1の炭素対窒素比を有する。

【0061】本件ヒドロカルビル置換アミンのアミン部分は、(A) 水素および(B) 1ないし10個の炭素原子を有するヒドロカルビル基から選択した置換基で置換されていてよい。

【0062】本件ヒドロカルビル置換ポリアミンのポリアミン部分は、(A) 水素、(B) 1ないし10個の炭素原子を有するヒドロカルビル基、(C) 2ないし10個の炭素原子を有するアシル基、ならびに(D) (B) および(C) のモノケト、モノヒドロキシ、モノニトロ、モノシアノ、低級アルキルおよび低級アルコキシ誘導体から選択した置換基で置換されていてよい。低級アルキルまたは低級アルコキシ等の語で使用する“低級”は、1ないし6個の炭素原子を含有する基を意味する。

【0063】ヒドロカルビル置換アミンまたはポリアミンの窒素の少なくとも1個は塩基性窒素原子、すなわち強酸により滴定し得るものである。

【0064】本件分散剤の形成に使用するアミンまたはポリアミンの置換基の記述に使用するヒドロカルビルは、脂肪族、脂環式、芳香族またはこれらの組合せ、たとえばアラールキルのいずれであってもよい。炭素と水素とよりなる有機基を表す。このヒドロカルビル基は好ましくは、比較的脂肪族不飽和、すなわちエチレン性およびアセチレン性不飽和の、特にアセチレン性不飽和の少ないものである。本件分散剤の形成に使用するヒドロカルビル置換ポリアミンは一般に、しかし必須ではなく、N-置換ポリアミンである。本件分散剤のアミン部分に存在し得る例示的なヒドロカルビル基および置換ヒドロカルビル基には、アルキル、たとえばメチル、エチル、プロピル、ブチル、イソブチル、ペンチル、ヘキシル、オクチル等、アルケニル、たとえばプロペニル、イソブテニル、ヘキセニル、オクテニル等、ヒドロキシアルキル、たとえば2-ヒドロキシエチル、3-ヒドロキシプロピル、ヒドロキシイソプロピル、4-ヒドロキシブチル等、ケトアルキル、たとえば2-ケトプロピル、6-ケ

トオクチル等、アルコキシアルキルおよび低級アルケノキシアルキル、たとえばエトキシエチル、エトキシプロピル、プロポキシエチル、プロポキシプロピル、2-(2-エトキシエトキシ)-エチル、2-(2-(2-エトキシエトキシ)-エトキシ)-エチル、3,6,9,12-テトラオキシテトラデシル、2-(2-エトキシエトキシ)-ヘキシル等が含まれる。

【0065】本件ヒドロカルビル置換アミンの製造に有用な典型的なアミンには、メチルアミン、ジメチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、n-プロピルアミン、ジ-n-プロピルアミン等が含まれる。この種のアミンは市販されているか、または、当業界で認められている技術により製造される。

【0066】ポリアミン成分はまた、その異節環化合物が酸素および/または窒素を含有する5-6員環を1個または2個以上含有する異節環状ポリアミン、異節環状置換アミンおよび置換異節環状化合物をも包含し得る。これらの異節環状化合物は飽和化合物であっても不飽和化合物であってもよく、上記の(A)、(B)、(C) および(D) から選択した基で置換されていてよい。この異節環状化合物はピペラジン類、たとえば2-メチルピペラジン、1,2-ビス-(N-ピペラジニルエタン) および N, N'-ビス-(N-ピペラジニル)-ピペラジン、2-メチル-イミダゾリン、3-アミノピペラジン、2-アミノピリジン、2-(β-アミノエチル)-3-ピロリン、3-アミノピロリジン、N-(3-アミノプロピル)-モルホリン等により例示される。異節環状化合物の中ではピペラジンが好ましい。

【0067】本件ヒドロカルビルポリアミン分散剤の形成に使用し得る典型的なポリアミンには以下のものが含まれる：エチレンジアミン、1,2-プロピレンジアミン、1,3-プロピレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、ヘキサメチレンジアミン、テトラエチレンペンタミン、メチルアミノプロピレンジアミン、N-(β-アミノエチル)-ピペラジン、N, N'-ジ-(β-アミノエチル)-ピペラジン、N, N'-ジ-(β-アミノエチル)-イミダゾリドン-2、N-(β-シアノエチル)-エタン-1,2-ジアミン、1,3,6,9-テトラアミノオクタデカン、1,3,6-トリアミノ-9-オキサデカン、N-メチル-1,2-プロパンジアミンおよび 2-(2-アミノエチルアミノ)-エタノール。

【0068】適当なポリアミンの他のグループは、そのアルキレン基が炭素含有量において異なるポリアルキレンアミン、たとえばビス-(アミノプロピル)-エチレンジアミンである。この種の化合物は、アクリロニトリルとエチレンアミン、たとえば式中の n が1ないし5の整数である式  $H_2N(CH_2CH_2NH)_nH$  を有するエチレンアミンとの反応と、これに続く、生成する中間体の水素化とにより製造される。したがって、エチレンジアミンとアクリロニトリルとから製造した生成物は  $H_2N$

$(\text{CH}_2)_3\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$  の式を有する。

【0069】本件ヒドロカルビル置換ポリアミンの製造に反応剤として使用するポリアミンは、多くの場合単一の化合物ではなく、その1種または数種の化合物が大部分を占める、平均組成で示される混合物である。たとえば、アジリジンの重合または1,2-ジクロロエタンとアンモニアとの反応により製造したテトラエチレンペンタミンは、より低級のアミンおよびより高級のアミンの双方、たとえばトリエチレンテトラミン、置換ピペラジンおよびペンタエチレンヘキサミンを有するであろうが、その組成は大部分がテトラエチレンペンタミンであって、全アミン組成の経験的な式はテトラエチレンペンタミンのものに極めて近いであろう。最後に、本発明に使用するヒドロカルビル置換ポリアミンの製造においては、ポリアミンの種々の窒素原子が幾何学的に同等ではなく、数種の置換異性体が可能であって最終生成物に含有されている。ポリアミンの製造方法およびその反応は、シジウィック (Sidgwick), 窒素の有機化学 (The Organic Chemistry of Nitrogen), クラレンドン・プレス (Clarendon Press, Oxford), 1966; ノリアー (Noller), 有機化合物の化学 (Chemistry of Organic Compounds), ソーンドース (Saunders Philadelphia) 第2版, 1957; およびカーク・オトマー (Kirk-Othmer), 化学技術事典 (Encyclopedia of Chemical Technology), 第2版, 特に2巻, 99 - 116 ページに詳細に示されている。

【0070】本発明における使用に好ましいヒドロカルビル置換ポリアルキレンポリアミンは、式

【0071】

【化2】 $\text{R}_1\text{NH}-(\text{R}_2-\text{NH})_a-\text{H}$

式中、 $\text{R}_1$  は 750 ないし 10,000 の平均分子量を有するヒドロカルビルであり、 $\text{R}_2$  は 2 ないし 6 個の炭素原子を有するアルキレンであり、 $a$  は 0 ないし 10 の整数であるにより表すことができる。

【0072】 $\text{R}_1$  は好ましくは 1,000 ないし 10,000 の平均分子量を有するヒドロカルビルである。 $\text{R}_2$  は好ましくは 2 ないし 3 個の炭素原子を有するアルキレンであり、 $a$  は好ましくは 1 ないし 6 の整数である。

【0073】C型-マンニヒポリアミン分散剤。成分 a) の製造に使用し得る無灰分分散剤のこの範疇は、アルキルフェノールと1種または2種以上の1ないし7個の炭素原子を含有する脂肪族アルデヒド (特にホルムアルデヒドおよびその誘導体) およびポリアミン (特に上記の型のポリアルキレンポリアミン) との反応生成物を包含する。

【0074】マンニヒ縮合生成物およびその製造方法の例は、以下の米国特許に記載されている: 2,459,112; 2,962,442; 2,984,550; 3,036,003; 3,166,516; 3,236,770; 3,368,972; 3,413,347; 3,442,808; 3,448,047;

3,454,497; 3,459,661; 3,493,520; 3,539,633; 3,558,743; 3,586,629; 3,591,598; 3,600,372; 3,634,515; 3,649,229; 3,697,574; 3,703,536; 3,704,308; 3,725,277; 3,725,480; 3,726,882; 3,736,357; 3,751,365; 3,756,953; 3,793,202; 3,798,165; 3,798,247; 3,803,039; 3,872,019; 3,904,595; 3,957,746; 3,980,569; 3,985,802; 4,006,089; 4,011,380; 4,025,451; 4,058,468; 4,083,699; 4,090,854; 4,354,950 および 4,485,023。

【0075】マンニヒポリアミン分散剤のポリアミン基は、窒素の2個の残留原子価が水素、アミノ、またはその窒素原子に結合している有機基により満たされている構造  $-\text{NH}-$  の基を含有することを特徴とするポリアミン化合物から誘導する。これらの化合物には、脂肪族、芳香族、異節環状および炭素環状ポリアミンが含まれる。本件マンニヒポリアミン分散剤の油溶性ヒドロカルビル基の供給源は、周知の方法に従うヒドロキシ芳香族化合物のヒドロカルビル供与剤または炭化水素源との反応の生成物よりなるヒドロカルビル置換ヒドロキシ芳香族化合物である。このヒドロカルビル置換基は、ヒドロキシ芳香族化合物にかなりの、好ましくは実質的に脂肪族の化合物の特性と同等の油溶性を与える。一般には、このヒドロカルビル置換基は少なくとも約 40 個の炭素原子を有するポリオレフィンから誘導される。上記の炭化水素源は、ヒドロカルビル基を油不溶性にするペンダント基を実質的に含有しないものであるべきである。許容し得る置換基の例はハロゲン化物、ヒドロキシ、エーテル、カルボキシ、エステル、アミド、ニトロおよびシアノであるが、これらの置換基は好ましくは約 10 重量パーセントを超える炭化水素源を含有しない。

【0076】本件マンニヒポリアミン分散剤の製造に好ましい炭化水素源は、実質的に飽和の石油留分およびオレフィン重合体、好ましくは 2 ないし 30 個の炭素原子を有するモノオレフィンの重合体から誘導されたものである。この炭化水素源は、たとえばオレフィン、たとえばエチレン、プロピレン、1-ブテン、イソブテン、1-オクテン、1-メチルシクロヘキセン、2-ブテンおよび 3-ペンテンの重合体から誘導する。この種のオレフィンと他の重合可能なオレフィン性物質、たとえばスチレンとの共重合体も有用である。油溶性を保持するには一般に、これらの共重合体は重量基準で少なくとも 80 % の、好ましくは 95 % の脂肪族モノオレフィンから誘導した単位を含有すべきである。この炭化水素源は一般に、少なくとも 40 個の、好ましくは少なくとも 50 個の炭素原子を含有して、分散剤にかなりの油溶性を与える。反応容易性と低コストとの理由で、600 ないし 5,000 の数平均分子量を有するオレフィン重合体が好ましいが、より高分子量の重合体を使用することもできる。特に適当な炭化水素源はイソブテン重合体である。

【0077】本件マンニヒポリアミン分散剤は一般に、

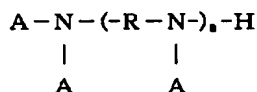
21

ヒドロカルビル置換ヒドロキシ芳香族化合物をアルデヒドおよびポリアミンと反応させて製造する。このアルデヒドは典型的には1ないし7個の炭素原子を含有する脂肪族アルデヒドであり、多くの場合、ホルムアルデヒドまたは、ホルマリンもしくはポリホルマリンのような反応中にホルムアルデヒドが誘導される化合物である。典型的には、上記の置換ヒドロキシ芳香族化合物を、置換ヒドロキシ芳香族化合物1モルあたり0.1ないし10モルのポリアミンおよび0.1ないし10モルのアルデヒドと接触させる。これらの反応剤を混合し、約80℃以上の温度に加熱して反応を開始させる。好ましくは、この反応は100°ないし250℃の温度で実行する。得られるマンニヒ生成物は、芳香族化合物とポリアミンとの間に主としてベンジルアミン結合を有する。この反応は、粘性、温度および反応速度の制御を容易にするために不活性希釈剤、たとえば鉱物油、ベンゼン、ナフサ、リグロイン等の不活性溶媒中で実行することもできる。

【0078】本件マンニヒポリアミン分散剤の製造における使用にはポリアミンが好ましく、適当なポリアミンには式：

【0079】

【化3】



式中、nは1ないし10の整数であり、Rは1ないし18個の炭素原子を含有する二価のヒドロカルビル基であり、各Aは独立に水素および10個以内の炭素原子を有する、1個または2個以上のヒドロキシル基で置換されていてもよい一価の脂肪族基よりなるグループから選択するのアルキレンジアミンおよびポリアルキレンポリアミン（およびその混合物）が含まれるが、これに限定されるものではない。

【0080】最も好ましくはRは2ないし6個の炭素原子を有する低級アルキレンであり、Aは水素である。

【0081】本件マンニヒポリアミン分散剤の製造における使用に適したポリアミンには、メチレンポリアミン、エチレンポリアミン、ブチレンポリアミン、プロピレンポリアミン、ペンチレンポリアミン、ヘキシレンポリアミンおよびヘプチレンポリアミンが含まれるが、これに限定されるものではない。この種のアミンのより高次の同族体、および関連するアミノアルキル置換ピペラジンも含まれる。この種のポリアミンの特定の例には、エチレンジアミン、トリエチレントトラミン、トリス-(2-アミノチル)-アミン、プロピレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ヘプタメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、デカメチレンジアミン、ジ-(ヘプタメチレン)-トリアミン、ペンタエチレンヘキサミン、ジ-(トリメチレン)-トリアミン、

22

2-ヘプチル-3-(2-アミノプロピル)-イミダゾリン、1,3-ビス-(2-アミノエチル)-イミダゾリン、1-(2-アミノプロピル)-ピペラジン、1,4-ビス-(2-アミノエチル)-ピペラジンおよび2-メチル-1-(2-アミノブチル)-ピペラジンが含まれる。2種または3種以上の上記のアミンの縮合により得られるより高次の同族体も、ポリオキシアルキレンポリアミンと同様に有用である。

【0082】その例を上にしたポリアルキレンポリアミンは、経費および効率の理由で本件マンニヒポリアミン分散剤の製造に特に有用である。この種のポリアミンは、カーク-オトマー、化学技術事典、第2版、7巻、22-39ページに“ジアミンおよびより高次のアミン類 (Diamines and Higher Amines)”の標題で詳細に記述されている。これらは、最も一般的にはエチレンジアミンと開環剤、たとえばアンモニアとの反応により製造する。この反応により、環状縮合生成物、たとえばピペラジンを含む若干複雑なポリアルキレンポリアミンの混合物が製造される。その入手可能性の理由で、これらの混合物は本件マンニヒポリアミン分散剤の製造に特に有用であるが、純粋なポリアルキレンポリアミンを使用しても満足すべき分散剤が得られることも評価されるであろう。

【0083】窒素原子に1個または2個以上のヒドロキシアルキル置換基を有するアルキレンジアミンおよびポリアルキレンポリアミンも、本件マンニヒポリアミン分散剤の製造に有用である。これらの物質は典型的には、対応するポリアミンとエポキシド、たとえば酸化エチレンまたは酸化プロピレンとの反応により得られる。好ましいヒドロキシアルキル置換ジアミンおよびポリアミンは、そのヒドロキシアルキル基が約10個以下の炭素原子を有するものである。適当なヒドロキシアルキル置換ジアミンおよびポリアミンの例には、N-(2-ヒドロキシエチル)-エチレンジアミン、N,N'-(2-ヒドロキシエチル)-エチレンジアミン、モノ-(ヒドロキシプロピル)-ジエチレントリアミン、ジ-(ヒドロキシプロピル)-テトラエチレンペンタミンおよびN-(3-ヒドロキシプロピル)-テトラメチレンジアミンが含まれるが、これに限定されるものではない。上記のヒドロキシアルキル置換ジアミンおよびポリアミンのアミン基を通ずる、またはエーテル基を通ずる縮合により得られるより高次の同族体も有用である。

【0084】通常ホルムアルデヒド形成剤のいかなるものも、本件マンニヒポリアミン分散剤の製造に有用である。この種のホルムアルデヒド形成剤の例は、トリオキサン、バラホルムアルデヒド、トリオキシメチレン、水性ホルマリンおよび気体ホルムアルデヒドである。使用し得る他のアルデヒドには、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ブチルアルデヒド、イソブチルアルデヒド、バレールアルデヒド、ヘキサナール、ヘプタナールおよびこれらの2種または3種以上の混合物が含ま

れる。

【0085】本発明における使用に最も好ましいマンニヒ塩基分散剤は、約1モル比率の長鎖炭化水素置換フェノールと1ないし2.5モルのホルムアルデヒドおよび0.5ないし2モルのポリアルキレンポリアミンとの凝縮により形成させたマンニヒ塩基無灰分分散剤である。

【0086】D型-重合体ポリアミン分散剤。塩基性アミン基および油溶化基（たとえば少なくとも約8個の炭素原子を有するペンダントアルキル基）を含有する重合体も、本発明記載の組成物の成分a)の製造に適している。この種の重合体分散剤を、本件明細書中では重合体ポリアミン分散剤と呼ぶ。この種の物質には、メタクリル酸デシル、ビニルデシルエーテルまたは比較的高分子量のオレフィンとアミノアルキルアクリル酸エステルおよびアミノアルキルアクリルアミドとの相互重合体が含まれるが、これに限定されるものではない。重合体ポリアミン分散剤の例は、以下の特許に示されている：米国特許第3,329,658；3,449,250；3,493,520；3,519,565；3,666,730；3,687,849；3,702,300号。

【0087】E型-後処理した塩基性窒素含有および/またはヒドロキシル含有無灰分分散剤。当業界で周知されているように、上にA-D型として挙げた無灰分分散剤のいかなるものも、1種または2種以上の適当な化学剤、たとえば尿素、チオ尿素、二硫化炭素、アルデヒド、ケトン、カルボン酸、低分子量二塩基酸の無水物、ニトリルおよびエポキシドを用いる後処理にかけることができる。この種の後処理した無灰分分散剤は、後処理した分散剤が残留塩基性窒素および/または1個または2個以上の残留ヒドロキシル基を含有しているならば、本発明記載の組成物の成分a)の形成に使用することができる。これに替えて、ホスホリル化した、またはホスホリル化およびホウ素化した分散剤を上記の化学剤を用いて後処理にかけられることもできる。同様に、成分a-1)およびa-3)の場合には、後処理をホスホリル化とホウ素化との間で、または逆にホウ素化とホスホリル化との間で実行することができる。後処理方法および後処理した無灰分分散剤の例は、以下の米国特許に示されている：米国特許第3,036,003；3,087,936；3,200,107；3,216,936；3,254,025；3,256,185；3,278,550；3,218,428；3,280,234；3,281,428；3,282,955；3,312,619；3,366,569；3,367,943；3,373,111；3,403,102；3,442,808；3,455,831；3,455,832；3,493,520；3,502,677；3,513,093；3,533,945；3,539,633；3,573,010；3,579,450；3,591,598；3,600,372；3,639,242；3,469,229；3,649,659；3,658,836；3,697,574；3,702,757；3,703,536；3,704,308；3,708,422；4,025,445および4,857,214号。

【0088】C<sub>s</sub>-C<sub>9</sub>ラクトン、たとえばε-カプロラクトンで、また任意に他の後処理剤で、たとえば米国特許第4,971,711号に記載されているように後処理した

ヒドロキシアリールスクシニミドのマンニヒ基剤誘導体も、この種のヒドロキシアリールスクシニミドのマンニヒ基剤誘導体が塩基性窒素および/または少なくとも1個のヒドロキシル基を含有するならば、本発明の実施に使用するための成分a)の形成に使用することができる。成分a)の形成に使用し得るその他の適当な塩基性窒素含有および/またはヒドロキシル基含有無灰分分散剤に関してはまた、米国特許第4,820,432；4,828,742；4,866,135；4,866,139；4,866,140；4,866,141；4,866,142；4,906,394および4,913,830号も参照されたい。

【0089】後処理した無灰分分散剤の好ましい範疇の一つは、全てこの種の後処理生成物が残留塩基性窒素および/または1個または2個以上の残留ヒドロキシル基を含有することを前提として、(1)分散剤にリンを含有させるリン化合物、または(2)分散剤にホウ素を含有させるホウ素化合物とともに加熱した塩基性窒素含有および/またはヒドロキシル基含有無灰分分散剤よりなるものである。この種の分散剤およびその製造方法の多くの例が特許文献に記載されている。たとえば、米国特許第3,087,936；3,184,411；3,185,645；3,235,497；3,254,025；3,265,618；3,281,428；3,282,955；3,284,410；3,324,032；3,325,567；3,338,832；3,344,069；3,403,102；3,502,677；3,511,780；3,513,093；3,533,945；3,623,985；3,718,663；3,865,740；3,950,341；3,991,056；4,097,389；4,234,435；4,338,205；4,428,849；4,554,086；4,615,826；4,634,543；4,648,980；4,747,971；4,857,214および4,873,004号を参照されたい。先行技術の型のホウ素含有後処理無灰分分散剤は、単に本件明細書中に記載した手法でホスホリル化することにより、成分a-1)またはa-3)としての使用に適した物質に転化させることができる。所望ならば、ホスホリル化の前、ホスホリル化中に、またはホスホリル化後に本件明細書中に記載した手法でホウ素化を実行することにより、付加的なホウ素を先行技術の型の後処理したホウ素含有無灰分分散剤に組み入れることもできる。この種の最初に後処理した無灰分分散剤が少なくとも若干の残留塩基性窒素および/または少なくとも若干の残留ヒドロキシル置換基を含有するならば、本件明細書中に記載したホスホリル化方法および/またはホウ素化方法を使用して、既にリンおよび/またはホウ素を含有する後処理した無灰分分散剤をホスホリル化および/またはホウ素化することも可能である。

【0090】成分a)の形成に使用する無灰分分散剤には、塩基性窒素および/または少なくとも1個のヒドロキシル基を含有するいずれかの2種または3種以上の無灰分分散剤を含有する混合物のいかなるものであってもよい。

【0091】環境保全および資源保護に関連する理由で、ハロゲン原子、たとえば塩素原子を含有するとして

も、ごく僅かに過ぎない無灰分分散剤の使用が望ましい。したがって、この種の関心を満足するために、ハロゲンが存在するとしても、その全体としての潤滑剤または機能性流体組成物中の全含有量が 100 ppm を超えないように、無灰分の分散剤（本発明記載の組成物に使用する他の成分も同様に）を選択することが望ましい（性能の立場からは必要ではないが）。実際には低い値ほど好ましい。同様に、本発明に従えば、10 重量%の濃度でハロゲン非含有基礎油に溶解させた場合に、ハロゲンが存在するとしてもその全含有量が 100 ppm またはそれ

【0092】成分 a-1) の製造：成分 a-1) のホスホリル化およびホウ素化された無灰分分散剤を製造する典型的な方法には、1 種または 2 種以上の上記の型の無灰分分散剤を少なくとも 1 種の無機リン化合物および少なくとも 1 種のホウ素化合物と、液体リン含有、およびホウ素含有組成物が得られる条件下で同時に、または順次に加熱する方法が含まれる。この種の生成物の形成に有用な無機リン化合物の例には亜リン酸 ( $H_3PO_3$ 、ときには  $H_2(HPO_3)$  と記され、ときにはオルト亜リン酸またはホスホン酸と呼ばれる)、リン酸 ( $H_3PO_4$ 、ときにはオルトリン酸と呼ばれる)、次リン酸 ( $H_4P_2O_6$ )、メタホスホン酸 ( $HPO_3$ )、ピロリン酸 ( $H_4P_2O_7$ )、次亜リン酸 ( $H_3PO_2$ 、ときにはホスフィン酸と呼ばれる)、ピロ亜リン酸 ( $H_4P_2O_5$ 、ときにはピロホスホン酸と呼ばれる)、亜ホスフィン酸 ( $H_3PO$ )、トリポリリン酸 ( $H_5P_3O_{10}$ )、テトラポリリン酸 ( $H_6P_4O_{13}$ )、トリメタリン酸 ( $H_3P_3O_9$ )、三酸化リン、四酸化リンおよび五酸化リンが含まれる。部分または全硫黄類似体、たとえばホスホロテトラチオン酸 ( $H_3PS_4$ )、ホスホロモノチオン酸 ( $H_3PO_3S$ )、ホスホロジチオン酸 ( $H_3PO_2S_2$ )、ホスホロトリチオン酸 ( $H_3POS_3$ )、セスキ硫化リン、七硫化リンおよび五硫化リン ( $P_2S_5$ 、ときには  $P_4S_{10}$  と呼ばれる) も、本発明の実施における成分 a-1) としての使用に適した生成物の形成に使用することができる。無機ハロゲン化リン化合物、たとえば  $PCl_3$ 、 $PBr_3$ 、 $POCl_3$ 、 $PSCl_3$  等も、より好ましいものではないが、使用することができる。好ましいリン剤は亜リン酸 ( $H_3PO_3$ ) である。

【0093】当業者には、加熱すべき、または加熱しつつある混合物に負荷する無機化合物の形状および組成が工程内で変化し得ることが理解され、評価されるであろう。たとえば、熱および/または水の作用により、ある種の無機リン化合物が他の無機リン化合物または種に転化することがあり得る。起こり得るこの種の工程内転化のいかなるものも、液体ホスホリル化無灰分分散剤が分析においてその中にリン（およびホウ素）の存在を示すならば、本発明の領域内にある。

【0094】成分 a-1) として使用するホスホリル化およびホウ素化された無灰分分散剤の形成に有用な、適当なホウ素の化合物には、たとえばホウ素の酸、酸化ホウ素、ホウ素エステルおよびホウ素の酸のアミン塩またはアンモニウム塩が含まれる。説明的な化合物にはホウ酸（ときにはオルトホウ酸と呼ばれる）、ボロン酸、テトラホウ酸、メタホウ酸、ピロホウ酸、この種の酸のエステル、たとえば 20 個以内の、またはそれ以上の炭素原子を有するアルコールまたはポリオール（たとえばメタノール、エタノール、2-プロパノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、エチエングリコール、プロピレングリコール、トリメチロールプロパン、ジエタノールアミン等）とのモノ-、ジ- およびトリ有機エステル、酸化ホウ素、たとえば三酸化ホウ素および酸化ホウ素水和物、ならびにアンモニウム塩、たとえばホウ酸アンモニウム、ピロホウ酸アンモニウム等が含まれる。ハロゲン化ホウ素、たとえば三フッ化ホウ素および三塩化ホウ素も有用ではあるが、これらは環境、毒性および資源保護の立場から不利益な性質を有するハロゲン原子をホウ素化した分散剤に導入する傾向があるので、望ましくない。アミン-ボラン付加化合物およびヒドロカルビルボランも使用し得るが、これらは比較的高価である傾向を有する。好ましいホウ素剤はホウ酸  $H_3BO_3$  である。

【0095】任意に、付加的な塩基性窒素源を無機リン化合物-無灰分分散剤-ホウ素化合物の混合物に含有させて、塩基性窒素のモル量（原子比率）を無灰分分散剤に帰せられる塩基性窒素のモル量と同等にまですることもできる。好ましい副次的な窒素化合物は、12 ないし 24 個の炭素原子を有する、そのヒドロキシアルキル誘導体およびアミノアルキル誘導体を含む長鎖の第 1 級、第 2 級および第 3 級アミンである。この長鎖アルキル基は、任意に 1 個または 2 個以上のエーテル基を含有していてもよい。適当な化合物の例はオレイルアミン、N-オレイルトリメチレンジアミン、N-タロージエタノールアミン、N,N-ジメチルオレイルアミンおよびミリスチルオキサプロピルアミンである。

【0096】本件方法を妨害しない、潤滑剤の添加剤に通常使用される他の物質、たとえば銅表面の保護に機能する低級 ( $C_1-C_4$ ) アルキル置換ベンゾトリアゾールを含む、ベンゾトリアゾールを添加することもできる。

【0097】同時加熱段階または順次加熱段階の組合わせは、リンとホウ素との双方を含有する最終的な液体組成物を製造するのに十分な温度で実行する。この加熱は、無灰分分散剤と 1 種もしくは 2 種以上の適当な無機リン化合物または 1 種もしくは 2 種以上の適当なホウ素化合物、または、好ましくは 1 種もしくは 2 種以上の適当な無機リン化合物と 1 種もしくは 2 種以上の適当なホウ素化合物の組合わせとの混合物を加熱することにより、溶媒の不存在で実施することができる。使用

する温度は、使用する無灰分分散剤ならびに無機リン剤および/またはホウ素剤の性質に応じて若干変化するであろうが、一般的に言えば、この温度は通常は 40 ないし 200℃ の範囲になるであろう。加熱の継続時間も同様に変化を受け易いが、通常は 1 ないし 3 時間の範囲になるであろう。塊状で加熱を実行する場合には、各成分を十分に攪拌して各成分間の緊密な接触を保證することが重要である。好ましいリン剤およびホウ素剤（亜リン酸およびホウ酸）を使用する場合には、水を添加してホウ酸の初期の溶解を容易にするのが好ましい。これに替えて、亜リン酸を水溶液の形状で使用し、これにより系内に水を導入してホウ酸の溶解を容易にすることもできる。工程内で形成される水（および、ホウ素エステルを使用する場合にはアルコール）および何らかの形状で添加された水は、好ましくは 100 ないし 140℃ の温度における真空蒸留により加熱した混合物から除去する。好ましくは、上記の 1 段または複数段の加熱段階は希釈剤油または他の不活性液体媒体、たとえば軽質鉱物油等の中で実行する。

【0098】加熱工程に使用するリン化合物の量は、その半分までが副次的な窒素化合物に歸せられる、加熱する混合物中の塩基性窒素および遊離のヒドロキシルの 1 モルあたり 0.001 モルないし 0.999 モルの範囲である。使用するホウ素化合物の量は、その無機リン化合物のモル量が過剰である混合物中の塩基性窒素および/またはヒドロキシルの 1 モルあたり 0.001 モルないし 1 モルの範囲である。ホスホリル化およびホウ素化を順次基準で実行する場合には（または、以前に他のこの種の操作にかけた分散剤についてこれらの操作の一方を実行する場合には）、最後に使用する反応剤 - 場合に 30 応じて無機リン化合物またはホウ素化合物 - を、この種の最後に使用する反応剤とともに加熱する分散剤中の塩基性窒素および/またはヒドロキシル基の量と等当量の量（または過剰でも）使用することができる。

【0099】水を使用する場合には、添加する水の量は、水が加熱段階の過程に、またはその終了時に蒸留により除去されるので、特に厳密なものではない。加熱する混合物の 1 重量%以内の量が好ましい。希釈剤を使用する場合には、希釈剤の量は通常は加熱にかける混合物の 10 ないし 50 重量%の範囲である。

【0100】成分 a-1) の製造に好ましい同時加熱段階を実行する場合には、米国特許第4,857,214 号に記載されているような手順を使用するのが望ましい。

【0101】ホスホリル化操作以外にホウ素化操作を実行する手順に関するこれ以上の詳細に関しては、たとえば米国特許第 3,087,936 ; 3,254,025 ; 3,281,428 ; 3,282,955 ; 3,284,410 ; 3,338,832 ; 3,344,069 ; 3,533,945 ; 3,718,663 ; 4,097,389 ; 4,554,086 および 4,634,543 号の開示を引用すべきであろう。

【0102】本発明記載の組成物に成分 a-1) として

使用するホスホリル化およびホウ素化した分散剤は、その希釈されていない状態では重量基準で少なくとも 100 ppm の（好ましくは少なくとも 500 ppm の、より好ましくは少なくとも 1,000 ppm の）リン含有量と少なくとも 100 ppm の（好ましくは少なくとも 500 ppm の、より好ましくは少なくとも 1,000 ppm の）ホウ素含有量を持つべきである。部分的には 1 種または 2 種以上の有機リン化合物、たとえば 1 種または 2 種以上の有機リン酸エステル（たとえばリン酸トリヒドロカルビル、リン酸一水素ジヒドロカルビル、リン酸二水素モノヒドロカルビル、またはこれらの混合物）、亜リン酸エステル（たとえば亜リン酸トリヒドロカルビル、亜リン酸水素ジヒドロカルビル、亜リン酸二水素ヒドロカルビル、またはこれらの混合物）、ホスホン酸エステル（たとえばヒドロカルビルホスホン酸、ホスホン酸のモノおよび/またはジヒドロカルビルエステル、またはこれらの混合物）、亜ホスホン酸エステル（たとえばヒドロカルビルホスフィン酸、ホスフィン酸のモノおよび/またはジヒドロカルビルエステル、またはこれらの混合物）等、または、これらの部分的もしくは全硫黄類似体を使用し、また、部分的には 1 種または 2 種以上の無機リン化合物を使用して成分 a-1) を形成させる場合には、後者は、ホスホリル化およびホウ素化した分散剤中のリンの全含有量の少なくとも 10 %（好ましくは少なくとも 50 %、より好ましくは少なくとも 75 %）を与えるのに十分な量で使用すべきである。クランクケース潤滑剤の用途には、希釈されていない状態での成分 a-1) は好ましくは少なくとも 3,000 ppm の（より好ましくは少なくとも 5,000 ppm の、最も好ましくは少なくとも 7,000 ppm の）リンと、少なくとも 1,500 ppm の（より好ましくは少なくとも 2,500 ppm の、最も好ましくは少なくとも 3,500 ppm の）ホウ素とを含有する。

【0103】本発明記載の組成物における成分 a-1) としての使用に適したホスホリル化およびホウ素化した無灰分分散剤の製造を、以下の実施例 1 - 50 により説明するが、その全ての部および百分率は、これと異なる明確な特定がない限り、重量部および重量%である。

【0104】

#### 40 【実施例】

##### 実施例 1

260 部の市販のスクシニミド無灰分分散剤（ハイテック（HiTEC<sup>®</sup>）644 分散剤；エチル石油添加剤社（Ethyl Petroleum Additives, Inc.）；エチル石油添加剤社（Ethyl Petroleum Additives, Ltd.）；エチル S. A.（Ethyl S. A.）；エチルカナダ社（Ethyl Canada Limited））、100 部の 100 中性溶媒（SolventNeutral）精製鉱物油希釈剤、8 部の亜リン酸、3.5 部のトルトリアゾール、8 部のホウ酸および 3.0 部の水から混合物を形成させる。この混合物を 100℃ で 2 時間、全ての固体物

質が溶解するまで加熱する。40 mmHg の真空を徐々に生成物に加えて水を除去し、この間に温度を 100℃ まで徐々に上昇させる。透明な溶液、すなわち組成物が得られ、これは油に溶解し、成分 a-1) としての使用に適している。

#### 【0105】実施例2

使用するスクシニミド無灰分散剤が 1,100 の数平均分子量を有するポリブテンから誘導したものであることを除いて実施例 1 の手順を繰り返す。スクシニミド中のアルケニル基あたりのコハク酸基の平均数は約 1.2 である。

#### 【0106】実施例3

使用するスクシニミド無灰分散剤が 2,100 の数平均分子量を有するポリブテンから誘導したものであることを除いて実施例 1 の手順を繰り返す。

#### 【0107】実施例4

スクシニミド無灰分散剤を等量のマンニヒポリアミン分散剤 (アモコ (AMOCO<sup>®</sup>) 9250 分散剤; アモコ社 (Amoco Corporation)) で置き換えたことを除いて実施例 1 の手順を繰り返す。製造家により供給されたままのアモコ9250分散剤はホウ素化分散剤であると考えられており、この場合には、この実施例で使用する手順からホウ酸および水を除いて成分 a-1) としての使用に適した他の物質を形成させ、既にホウ素化されている分散剤についてホスホリル化を実行することができる。

#### 【0108】実施例5

スクシニミド無灰分散剤を等量の市販のペンタエリトリールコハク酸エステル型の無灰分散剤 (ルブリゾール (Lubrizol<sup>®</sup>) 936 分散剤; ルブリゾール社 (The Lubrizol Corporation)) で置き換えたことを除いて実施例 1 の手順を繰り返す。実施例 4 の場合と同様に、製造家により供給されたままの初期の分散剤はホウ素化分散剤であると考えられている。この場合には、所望ならば分散剤をホスホリル化のみにかけて成分 a-1) としての使用に適した他の生成物を形成させることができる。

#### 【0109】実施例6

上記の亜リン酸に替えて 11 部の五硫化リンを使用することを除いて実施例 1 の手順を繰り返す。P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> は水を蒸留したのちに混合物に添加し、ついで、この混合物を 100℃ でさらに 1 時間加熱して、成分 a-1) としての使用に適した透明な、油溶性の組成物を得る。

#### 【0110】実施例7

P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> を 7 部の五酸化リン (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) で置き換えたことを除いて実施例 1 を繰り返す。

#### 【0111】実施例8

熱工程にかかる初期の混合物からトルトリアゾールを省略したことを除いて実施例 1 ないし 7 の手順を繰り返す。

#### 【0112】実施例9

11,904 部の市販のホウ素化スクシニミド (ハイテック 648 分散剤; エチル石油添加剤社; エチル石油添加剤社; エチル S. A.; エチルカナダ社) と 96 部の亜リン酸との混合物を 100 - 110℃ に 2 時間加熱して、本発明の実施における成分 a-1) としての使用に適した均一な液体組成物を形成させる。取り扱いの便利さのために、100 中性溶媒鉱物油を添加して、添加剤の油中 80 % 溶液を形成させる。

#### 【0113】実施例10

260 部の市販のスクシニミド (ハイテック 644 分散剤) と 8 部の亜リン酸との混合物を 100℃ に 2 時間加熱する。この生成物に 8 部のオルトホウ酸と 4 部の水とを添加し、得られる混合物を 100℃ でさらに 2 時間加熱する。反応混合物中に存在する水は、40 mmHg の真空を適用し、温度を 110℃ に徐々に上昇させて除去する。得られる均一な液体組成物は成分 a-1) としての使用に適している。

#### 【0114】実施例11

260 部の市販のスクシニミド (ハイテック 644 分散剤)、8 部のオルトホウ酸および 4 部の水の混合物を 100℃ に 2 時間加熱する。ついで、この反応混合物に 8 部の亜リン酸を添加し、この混合物の温度をさらに 2 時間 100℃ に保つ。反応混合物中に存在する水は、40 mmHg の真空を適用し、温度を 110℃ に徐々に上昇させて除去する。得られる均一な液体組成物は成分 a-1) としての使用に適している。

#### 【0115】実施例12

260 部の市販のコハク酸ペンタエリトリールエステル無灰分散剤 (ルブリゾール 936 分散剤) と 8 部の亜リン酸との混合物を、100℃ に 2 時間加熱する。この生成物に 8 部のオルトホウ酸と 4 部の水とを添加し、得られる混合物を 100℃ にさらに 2 時間加熱する。反応混合物中に存在する水は、40 mmHg の真空を適用し、温度を 110℃ に徐々に上昇させて除去する。得られる均一な液体組成物は成分 a-1) としての使用に適している。

#### 【0116】実施例13

260 部の市販のコハク酸ペンタエリトリールエステル無灰分散剤 (ルブリゾール 936 分散剤)、8 部のオルトホウ酸および 4 部の水の混合物を 100℃ に 2 時間加熱する。ついで、この反応混合物に 8 部の亜リン酸を添加し、この混合物の温度をさらに 2 時間 100℃ に保つ。反応混合物中に存在する水は、40mmHg の真空を適用し、温度を 110℃ に徐々に上昇させて除去する。得られる均一な液体組成物は成分 a-1) としての使用に適している。

#### 【0117】実施例14

260 部の市販のマンニヒポリアミン分散剤 (アモコ 9250 分散剤) と 8 部の亜リン酸との混合物を 100℃ に 2 時間加熱する。この生成物に 8 部のオルトホウ酸と 4



部の水とを添加し、得られる混合物を 100℃ にさらに 2 時間加熱する。反応混合物中に存在する水は、40 mm Hg の真空を適用し、温度を 110℃ に徐々に上昇させて除去する。得られる均一な液体組成物は成分 a-1) としての使用に適している。

#### 【0118】実施例 15

260 部の市販のマンニヒポリアミン分散剤（アモコ 925 0 分散剤）、8 部のオルトホウ酸および 4 部の水の混合物を 100℃ に 2 時間加熱する。ついで、この反応混合物に 8 部の亜リン酸を添加し、この混合物の温度をさらに 2 時間 100℃ に保つ。反応混合物中に存在する水は、40 mmHg の真空を適用し、温度を 110℃ に徐々に上昇させて除去する。得られる均一な液体組成物は成分 a-1) としての使用に適している。

#### 【0119】実施例 16

(a) 1,000 部 (0.495 モル) のポリイソブテン ( $M_n=2020$ ;  $M_w=6049$ 、双方とも米国特許第 4,234,435 号の方法を用いて測定した) および 115 部 (1.17 モル) の無水マレイン酸の混合物を 110℃ に加熱する。この混合物を 184℃ に 6 時間加熱し、この間に 85 部 (1.2 モル) の気体塩素を表面下に添加する。184 - 189℃ で、さらに 59 部 (0.83 モル) の塩素を 4 時間かけて添加する。この反応混合物を、窒素パージしながら 186 - 190℃ で 26 時間加熱して揮発性部分を除去する。残留物は、大部分が無水ポリイソブテニルコハク酸アシル化剤である。

【0120】(b) 57 部 (1.38 当量) の、テトラエチレンペンタミンに近い全体的な組成を有する市販のエチレンポリアミン混合物を 1,067 部の鯨物油および 89 3 部 (1.38 当量) の (a) と同様にして製造した置換コハク酸アシル化剤に添加して混合物を製造し、この間、温度は 140 - 145℃ に維持する。ついで、この反応混合物を 3 時間かけて 155℃ に加熱し、窒素でブローして揮発性部分を除去する。この反応混合物を濾過して、大部分がポリイソブテニルスクシニミドよりなる所望の生成物の油溶液としての濾液を得る。

【0121】(c) 250 部の (b) と同様にして形成させたポリイソブテニルスクシニミド生成物の溶液、8 部の亜リン酸、3.5 部のトルトリアゾール、8 部のホウ酸および 3.0 部の水から混合物を形成させる。この混合物を 100℃ で 2 時間、全ての固体物質が溶解するまで加熱する。40 mmHg の真空を徐々に生成物に加えて水を除去し、この間に温度を 100℃ まで徐々に上昇させる。透明な溶液、すなわち組成物が得られるが、これは油に溶解し、成分 a-1) としての使用に適している。

#### 【0122】実施例 17

上記の (c) の反応混合物からトルトリアゾールを省略したことを除いて実施例 16 の手順を繰り返す。

#### 【0123】実施例 18

上記の亜リン酸に替えて 11 部の五硫化リンを使用することを除いて実施例 16 の手順を繰り返し、 $P_2S_5$  は水を蒸留したのちに混合物に添加し、ついで、この混合物を 100℃ でさらに 1 時間加熱して、成分 a-1) としての使用に適した透明な、油溶性の組成物を得る。

#### 【0124】実施例 19

上記の  $P_2S_5$  を 7 部の五酸化リン ( $P_2O_5$ ) で置き換えたことを除いて実施例 18 の手順を繰り返す。

#### 【0125】実施例 20

(a) 1,000 部 (0.495 モル) のポリイソブテン ( $M_n=2020$ ;  $M_w=6049$ 、双方とも米国特許第 4,234,435 号の方法を用いて測定した) と 115 部 (1.17 モル) の無水マレイン酸との混合物を 110℃ に加熱する。この混合物を 184℃ に 6 時間加熱し、この間に 85 部 (1.2 モル) の気体塩素を表面下に添加する。184 - 189℃ で、さらに 59 部 (0.83 モル) の塩素を 4 時間かけて添加する。この反応混合物を、窒素パージしながら 186 - 190℃ で 26 時間加熱して揮発性部分を除去する。残留物は、大部分が無水ポリイソブテニルコハク酸アシル化剤である。

【0126】(b) 18.2 部 (0.433 当量) の、テトラエチレンペンタミンに近い全体的な組成を有する市販のエチレンポリアミン混合物を 392 部の鯨物油および 384 部 (0.52 当量) の (a) と同様にして製造した置換コハク酸アシル化剤に添加して混合物を製造し、この間、温度は 140℃ に維持する。ついで、この反応混合物を 1.8 時間かけて 150℃ に加熱し、窒素でブローして揮発性部分を除去する。この反応混合物を濾過して、大部分がポリイソブテニルスクシニミドよりなる所望の生成物の油溶液としての濾液を得る。

【0127】(c) 250 部の (b) と同様にして形成させたポリイソブテニルスクシニミド生成物の溶液、8 部の亜リン酸、3.5 部のトルトリアゾール、8 部のホウ酸および 3.0 部の水から混合物を形成させる。この混合物を 100℃ で 2 時間、全ての固体物質が溶解するまで加熱する。40 mmHg の真空を徐々に生成物に加えて水を除去し、この間に温度を 100℃ まで徐々に上昇させる。透明な溶液、すなわち組成物が得られるが、これは油に溶解し、成分 a-1) としての使用に適している。

#### 【0128】実施例 21

(c) の反応混合物からトルトリアゾールを省略したことを除いて実施例 20 の手順を繰り返す。

#### 【0129】実施例 22

上記の亜リン酸に替えて 11 部の五硫化リンを使用することを除いて実施例 20 の手順を繰り返し、 $P_2S_5$  は水を蒸留したのちに混合物に添加し、ついで、この混合物を 100℃ でさらに 1 時間加熱して、成分 a-1) としての使用に適した透明な、油溶性の組成物を得る。

#### 50 【0130】実施例 23

33

上記の  $P_2S_5$  を 7 部の五酸化リン ( $P_2O_5$ ) で置き換えたことを除いて実施例 20 の手順を繰り返す。

#### 【0131】実施例 24

(a) 1,000 部 (0.495 モル) のポリイソブテン ( $M_n=2020$ ;  $M_w=6049$ , 双方とも米国特許第 4,234,435 号の方法を用いて測定した) と 115 部 (1.17モル) の無水マレイン酸との混合物を 110℃ に加熱する。この混合物を 184℃ に 6時間加熱し、この間に 85 部 (1.2 モル) の気体塩素を表面下に添加する。184-189℃ で、さらに 59 部 (0.83 モル) の塩素を 4 時間かけて添加する。この反応混合物を、窒素パージしながら 186-190℃ で 26 時間加熱して揮発性部分を除去する。残留物は、大部分が無水ポリイソブテニルコハク酸アシル化剤である。

【0132】(b) 334 部 (0.52 当量) の (a) と同様にして製造したポリイソブテン置換コハク酸アシル化剤、548 部の鉱物油、30 部 (0.88 当量) のペンタエリトリールおよび 8.6 部 (0.0057 当量) のポリグリコール 112-2 解乳剤 (ダウケミカル社 (Dow Chemical Company)) の混合物を 150℃ で 2.5 時間加熱する。この反応混合物を 5 時間かけて 210℃ に加熱し、ついで、さらに 3.2 時間 210℃ に保つ。この反応混合物を 190℃ に冷却し、8.5 部 (0.2 当量) の、テトラエチレンペンタミンに近い全体としての組成を有するエチレンポリアミンの市販の混合物を添加する。この反応混合物を窒素ブローしながら 205℃ に 3時間加熱して揮発性部分を除去し、ついで濾過して所望の無灰分分散剤生成物の油溶液としての濾液を得る。

【0133】(c) (b) と同様にして形成させた 300 部の無灰分分散剤生成物溶液、8部の亜リン酸、3.5 部のトルトリアゾール、8 部のホウ酸および 3.0 部の水から混合物を形成させる。この混合物を 100℃ で 2 時間、全ての固体物質が溶解するまで加熱する。40 mm Hg の真空を徐々に生成物に加えて水を除去し、この間に温度を 100℃ まで徐々に上昇させる。透明な溶液、すなわち組成物が得られるが、これは油に溶解し、成分 a-1) としての使用に適している。

#### 【0134】実施例 25

上記の (c) の反応混合物からトルトリアゾールを省略したことを除いて実施例 24 の手順を繰り返す。

#### 【0135】実施例 26

上記の亜リン酸に替えて 11 部の五硫化リンを使用することを除いて実施例24の手順を繰り返し、 $P_2S_5$  は水を蒸留したのちに混合物に添加し、ついで、この混合物を 100℃ でさらに 1時間加熱して、成分 a-1) としての使用に適した透明な、油溶性の組成物を得る。

#### 【0136】実施例 27

$P_2S_5$  を 7 部の五酸化リン ( $P_2O_5$ ) で置き換えたことを除いて実施例 24 の手順を繰り返す。

#### 【0137】実施例 28

34

(a) 1,000 部 (0.495 モル) のポリイソブテン ( $M_n=2020$ ;  $M_w=6049$ , 双方とも米国特許第 4,234,435 号の方法を用いて測定した) と 115 部 (1.17モル) の無水マレイン酸との混合物を 110℃ に加熱する。この混合物を 184℃ に 6時間加熱し、この間に 85 部 (1.2 モル) の気体塩素を表面下に添加する。184-189℃ で、さらに 59 部 (0.83 モル) の塩素を 4 時間かけて添加する。この反応混合物を、窒素パージしながら 186-190℃ で 26 時間加熱して揮発性部分を除去する。残留物は、大部分が無水ポリイソブテニルコハク酸アシル化剤である。

【0138】(b) 3225 部 (5.0 当量) の (a) と同様にして製造したポリイソブテン置換コハク酸アシル化剤、289 部 (8.5 当量) のペンタエリトリールおよび5204 部の鉱物油の混合物を 225-235℃ で 5.5 時間加熱する。この反応混合物を 130℃ で濾過して所望の無灰分分散剤生成物の油溶液を得る。

【0139】(c) (b) と同様にして形成させた 300 部の無灰分分散剤生成物溶液、8部の亜リン酸、3.5 部のトルトリアゾール、8 部のホウ酸および 3.0 部の水から混合物を形成させる。この混合物を 100℃ で 2 時間、全ての固体物質が溶解するまで加熱する。40 mm Hg の真空を徐々に生成物に加えて水を除去し、この間に温度を 100℃ まで徐々に上昇させる。透明な溶液、すなわち組成物が得られるが、これは油に溶解し、成分 a-1) としての使用に適している。

#### 【0140】実施例 29

上記の (c) の反応混合物からトルトリアゾールを省略したことを除いて実施例 28 の手順を繰り返す。

#### 【0141】実施例 30

上記の亜リン酸に替えて 11 部の五硫化リンを使用することを除いて実施例28の手順を繰り返し、 $P_2S_5$  は水を蒸留したのちに混合物に添加し、ついで、この混合物を 100℃ でさらに 1時間加熱して、成分 a-1) としての使用に適した透明な、油溶性の組成物を得る。

#### 【0142】実施例 31

$P_2S_5$  を 7 部の五酸化リン ( $P_2O_5$ ) で置き換えたことを除いて実施例 30 の手順を繰り返す。

#### 【0143】実施例 32

(a) 1,000 部 (0.495 モル) のポリイソブテン ( $M_n=2020$ ;  $M_w=6049$ , 双方とも米国特許第 4,234,435 号の方法を用いて測定した) と 115 部 (1.17モル) の無水マレイン酸との混合物を 110℃ に加熱する。この混合物を 184℃ に 6時間加熱し、この間に 85 部 (1.2 モル) の気体塩素を表面下に添加する。184-189℃ で、さらに 59 部 (0.83 モル) の塩素を 4 時間かけて添加する。この反応混合物を、窒素パージしながら 186-190℃ で 26 時間加熱して揮発性部分を除去する。残留物は、大部分が無水ポリイソブテニルコハク酸アシル化剤である。

35

【0144】(b) 322部(0.5当量)の(a)と同様にして製造したポリイソブテン置換コハク酸アシル化剤、68部(2.0当量)のペンタエリトリールおよび508部の鉱物油の混合物を204-227℃で5時間加熱する。この反応混合物を162℃に冷却し、5.3部(0.13当量)の、テトラエチレンペンタミンのものに近い全体としての組成を有する市販のエチレンポリアミンの混合物を添加する。この反応混合物を162-163℃で1時間加熱し、130℃で濾過する。濾液は所望の無灰分散剤生成物の油溶液である。

【0145】(c) (b)と同様にして形成させた350部の無灰分散剤生成物溶液、8部の亜リン酸、3.5部のトルトリアゾール、8部のホウ酸および3.0部の水から混合物を形成させる。この混合物を100℃で2時間、全ての固体物質が溶解するまで加熱する。40mmHgの真空を徐々に生成物に加えて水を除去し、この間に温度を100℃まで徐々に上昇させる。透明な溶液、すなわち組成物が得られるが、これは油に溶解し、成分a-1)としての使用に適している。

#### 【0146】実施例 33

上記の(c)の反応混合物からトルトリアゾールを省略したことを除いて実施例32の手順を繰り返す。

#### 【0147】実施例 34

上記の亜リン酸に替えて11部の五硫化リンを使用することを除いて実施例32の手順を繰り返し、 $P_2S_5$ は水を蒸留したのちに混合物に添加し、ついで、この混合物を100℃でさらに1時間加熱して、成分a-1)としての使用に適した透明な、油溶性の組成物を得る。

#### 【0148】実施例 35

$P_2S_5$ を7部の五酸化リン( $P_2O_5$ )で置き換えたことを除いて実施例34の手順を繰り返す。

#### 【0149】実施例 36

(a) 510部(0.28モル)のポリイソブテン( $M_n = 1845$ ;  $M_w = 5325$ 、双方とも米国特許第4,234,435号の方法を用いて測定した)と59部(0.59モル)の無水マレイン酸との混合物を110℃に加熱する。この混合物を190℃に7時間加熱し、この間に43部(0.6モル)の気体塩素を表面下に添加する。190-192℃で、さらに11部(0.16モル)の塩素を3.5時間かけて添加する。この反応混合物を、窒素ブローしながら190-193℃で10時間加熱して揮発性部分を除去する。残留物は、大部分が無水ポリイソブテニルコハク酸アシル化剤である。

【0150】(b) 334部(0.52当量)の(a)と同様にして製造したポリイソブテン置換コハク酸アシル化剤、548部の鉱物油、30部(0.88当量)のペンタエリトリールおよび8.6部(0.0057当量)のポリグリコール112-2解乳化剤の混合物を150℃に2.5時間加熱する。ついで、この反応混合物を5時間かけて210℃に加熱し、ついで、さらに3.2時間210℃に保

36

つ。この反応混合物を190℃に冷却し、8.5部(0.2当量)の、テトラエチレンペンタミンのものに近い全体的な組成を有する市販のエチレンポリアミン混合物を添加する。この反応混合物を窒素ブローしながら205℃で3時間加熱して揮発性成分を除去し、ついで濾過して、所望の無灰分散剤生成物の油溶液としての濾液を得る。

【0151】(c) (b)と同様にして形成させた260部の無灰分散剤生成物の溶液、8部の亜リン酸、3.5部のトルトリアゾール、8部のホウ酸および3.0部の水から混合物を形成させる。この混合物を100℃で2時間、全ての固体物質が溶解するまで加熱する。40mmHgの真空を徐々に生成物に加えて水を除去し、この間に温度を100℃まで徐々に上昇させる。透明な溶液、すなわち組成物が得られるが、これは油に溶解し、成分a-1)としての使用に適している。

#### 【0152】実施例 37

上記の(c)の反応混合物からトルトリアゾールを省略したことを除いて実施例36の手順を繰り返す。

#### 【0153】実施例 38

上記の亜リン酸に替えて11部の五硫化リンを使用することを除いて実施例36の手順を繰り返し、 $P_2S_5$ は水を蒸留したのちに混合物に添加し、ついで、この混合物を100℃でさらに1時間加熱して、成分a-1)としての使用に適した透明な、油溶性の組成物を得る。

#### 【0154】実施例 39

$P_2S_5$ を7部の五酸化リン( $P_2O_5$ )で置き換えたことを除いて実施例38の手順を繰り返す。

#### 【0155】実施例 40

(a) 510部(0.28モル)のポリイソブテン( $M_n = 1845$ ;  $M_w = 5325$ 、双方とも米国特許第4,234,435号の方法を用いて測定した)と59部(0.59モル)の無水マレイン酸との混合物を110℃に加熱する。この混合物を190℃に7時間加熱し、この間に43部(0.6モル)の気体塩素を表面下に添加する。190-192℃で、さらに11部(0.16モル)の塩素を3.5時間かけて添加する。この反応混合物を、窒素ブローしながら190-193℃で10時間加熱して揮発性部分を除去する。残留物は、大部分が無水ポリイソブテニルコハク酸アシル化剤である。

【0156】(b) 10.2部(0.25当量)の、テトラエチレンペンタミンに近い全体としての組成を有する市販のエチレンポリアミン混合物を113部の鉱物油および161部(0.25当量)の(a)と同様にして製造した置換コハク酸アシル化剤に添加し、この間、温度を138℃に維持して混合物を製造する。この反応混合物を2時間かけて150℃に加熱し、窒素ブローして揮発性成分を除去する。この反応混合物を濾過して所望の無灰分散剤生成物の油溶液としての濾液を得る。

#### 実施例 41

上記の(c)の反応混合物からトルトリアゾールを省略したことを除いて実施例40の手順を繰り返す。

#### 【0157】実施例42

上記の亜リン酸に替えて11部の五硫化リンを使用することを除いて実施例40の手順を繰り返し、 $P_2S_5$ は水を蒸留したのちに混合物に添加し、ついで、この混合物を100℃でさらに1時間加熱して、成分a-1)としての使用に適した透明な、油溶性の組成物を得る。

#### 【0158】実施例43

上記の $P_2S_5$ を7部の五酸化リン( $P_2O_5$ )で置き換えたことを除いて実施例40の手順を繰り返す。

#### 【0159】実施例44

窒素雰囲気下で反応器に67.98部の、テトラエチレンペンタミンに近い全体としての組成を有する市販のポリエチレンポリアミン混合物のポリイソブチニルスクシニミド(約900の数平均分子量を有するポリイソブテンから誘導したポリイソブチニル基;アルキル基あたり約1.15のコハク酸基の比を有するスクシニミド生成物)と26.14部の100中性溶媒精製鉱物油とを装入する。得られる溶液の温度を100-105℃に上昇させたのちに、2.09部のホウ酸と2.09部の亜リン酸とを、続いて0.92部のトルトリアゾール(コブラテック(Cobratec)TT-100;PMCスペシャルティーズグループ(PMC Specialities Group, Cincinnati, Ohio))を、ついで0.78部の水を反応器に導入する。得られる混合物を100-105℃で2時間加熱し、ついで、40mmHgの真空を適用しながら温度を115℃まで徐々に上昇させる。攪拌を90分間、120℃/40mmHgに達するまで継続する。ついで、この系に乾燥窒素流を適用して生成物の混合物を冷却する。生成物の混合物は、本発明記載の組成物中の成分a-1)としての使用に適している。

【0160】実施例45 上記の反応混合物からトルトリアゾールを省略したことを除いて実施例44の手順を繰り返す。

#### 【0161】実施例46

(a) 322部の実施例40(a)と同様にして製造したポリイソブテン置換コハク酸アシル化剤、68部のペンタエリトリオールおよび508部の鉱物油の混合物を204-227℃で5時間加熱する。この反応混合物を162℃に冷却し、5.3部の、テトラエチレンペンタミンにほぼ相当する全体的な組成を有する市販のエチレンポリアミン混合物を添加する。この反応混合物を162-163℃で1時間加熱し、ついで130℃に冷却して濾過する。濾液は所望の生成物の油溶液である。

【0162】(b) (a)と同様にして形成させた275部の生成物の溶液、8部の亜リン酸、3.5部のトルトリアゾール、8部のホウ酸および3.0部の水から混合物を形成させる。この混合物を100℃で2時間、全ての固体物質が溶解するまで加熱する。40mmHgの真空を徐々に生成物に加えて水を除去し、この間に温度を

100℃まで徐々に上昇させる。透明な溶液、すなわち組成物が得られるが、これは油に溶解し、成分a-1)としての使用に適している。

#### 【0163】実施例47

それぞれの場合に化学的に等当量のホウ酸トリメチルでホウ酸を置き換え、ホウ酸とともに使用した水を省略したことを除いて実施例1ないし8の手順を繰り返す。

#### 【0164】実施例48

それぞれの場合に、ホウ素化剤がホウ酸に替えて化学的に等当量のホウ酸トリメチルよりなるものであり、ホウ酸とともに使用した水を省略し、ホスホリル化剤が化学的に等当量の亜リン酸と亜リン酸水素ジブチルとの等モル混合物よりなるものであることを除いて、実施例1ないし5、および10ないし15の手順を繰り返す。

#### 【0165】実施例49

(a) 120部の、約1,300の数平均を有し、約2.8重量%の塩素を含有する塩素化ポリイソブチレンに、21.7部のペンタエチレンヘキサミンおよび5.6部の炭酸ナトリウムを添加する。この反応混合物を約205℃に加熱し、この温度に約5時間維持する。この反応混合物に窒素流を通過させて、反応で生成した水を除去する。この反応混合物を60部の軽質鉱物油およびヘキサンで希釈し、濾過し、メタノールで抽出して過剰のペンタエチレンヘキサミンを除去する。この混合物を適当な真空下で120℃に加熱してヘキサンを除去する。このヘキサンは適当な真空下で120℃に加熱して生成物から除去する。この生成物は約1.0ないし1.5重量%の窒素含有量を有するべきである。

【0166】(b) 80部の、(a)と同様にして形成させ、希釈した反応生成物、20部の100中性溶媒精製鉱物油希釈剤、2.1部の亜リン酸、4.6部のホウ酸および1.5部の水から混合物を形成させる。得られる混合物を100-105℃で2時間加熱し、ついで、40mmHgの真空を適用しながら温度を115℃まで徐々に上昇させる。揮発性成分の除去を90分間、120℃/40mmHgに達するまで継続する。ついで、系に乾燥窒素流を適用して生成物の混合物を冷却する。この反応混合物は本発明記載の組成物中の成分a-1)としての使用に適している。

【0167】(c) 2部の粉末無水ホウ酸を、(a)と同様にして形成させた反応生成物の50重量%の鉱物油溶液80部に、90℃で攪拌しながら添加する。ついで、この混合物の温度を150℃に上昇させ、この温度に4時間維持し、その間に頂部の反応で生成した水を集める。ついで、この混合物を濾過し、10部の100中性溶媒精製鉱物油希釈剤および1.5部の亜リン酸と混合する。得られる混合物を100-105℃で2時間加熱し、ついで40mmHgの真空を適用しながら温度を115℃まで徐々に上昇させる。揮発性成分の除去を90分間、120℃/40mmHgに達するまで継続する。ついで、系

に乾燥窒素流を適用して生成物の混合物を冷却する。この生成物の反応混合物は成分 a-1) としての使用に適している。

#### 【0168】実施例 50

(a) 220 部の p-ニルフェノールと 465 部のジエチレントリアミンとを反応器に入れる。この混合物を 80℃ に加熱し、152 部の 37 %ホルマリンを約 30 分間かけて滴々添加する。ついで、この混合物を 125℃ に数時間、水の発生が止むまで加熱する。得られる生成物は約 16 - 20 %の窒素を含有しているべきである。

【0169】(b) 202 部のスチレン-無水マレイン酸樹脂 (600 - 700 の範囲の数平均分子量と 1:1 のスチレン対無水マレイン酸モル比とを有するもの)、20 2.5 部のオクタデシルアミンおよび 472 部の、100° F において 150 SUS の粘性を有する 95 VI 潤滑油を反応器に入れる。この混合物を 225℃ に数時間加熱する。この混合物に、85 部の (a) と同様にして形成させた生成物を、約 30 分間かけて滴々添加する。得られる混合物を 210 - 230℃ に 6 時間加熱し、この間に、反応中に生成した水を集める。このようにして形成させた重合体生成物は約 2.1 重量%の窒素含有量を有するべきである。

【0170】(c) 200 部の (b) と同様にして製造した塩基性窒素重合体および 50 部の 100 中性溶媒精製鉱物油を反応器に装入する。得られる混合物の温度を 100 - 105℃ に上昇させたのちに、5.7 部のホウ酸、4.0 部の亜リン酸および 2.0 部の水を添加する。得られる混合物を 100 - 105℃ で 2 時間加熱し、ついで、40 mmHg の真空を適用しながら温度を 115℃ まで徐々に上昇させる。揮発性成分の除去を 90 分間、120℃/40 mmHg に達するまで継続する。ついで、系に乾燥窒素流を適用して生成物の混合物を冷却する。この生成物の混合物は本発明記載の組成物中の成分 a-1) としての使用に適している。

【0171】成分 a-2) の製造：成分 a-2) のホスホリル化した無灰分分散剤を製造する典型的な方法には、1 種または 2 種以上の上記の型の無灰分分散剤を少なくとも 1 種の無機リンの酸と、液体リン含有組成物が得られる条件下で加熱する方法が含まれる。この種の生成物の形成に有用な無機リンの酸の例には亜リン酸 ( $H_3PO_3$ 、ときには  $H_2(HPO_3)$  と記され、ときにはオルト亜リン酸と呼ばれる)、リン酸 ( $H_3PO_4$ 、ときにはオルトリン酸と呼ばれる)、次リン酸 ( $H_4P_2O_6$ )、メタリン酸 ( $HPO_3$ )、ピロリン酸 ( $H_4P_2O_7$ )、次亜リン酸 ( $H_3PO_2$ 、ときにはホスフィン酸と呼ばれる)、ピロ亜リン酸 ( $H_4P_2O_5$ 、ときにはピロホスホン酸と呼ばれる)、亜ホスフィン酸 ( $H_3PO$ )、トリポリリン酸 ( $H_5P_3O_{10}$ )、テトラポリリン酸 ( $H_6P_4O_{13}$ )、トリメタリン酸 ( $H_3P_3O_9$ )、リンアミジン酸 ( $H_2O_3PNH_2$ )、リンアミド酸 ( $H_4NO_2P$ )、

等が含まれる。部分または全硫黄類似体、たとえばホスホロテトラチオン酸 ( $H_3PS_4$ )、ホスホモノチオン酸 ( $H_3PO_3S$ )、ホスホジチオン酸 ( $H_3PO_3S_2$ )、ホスホトリチオン酸 ( $H_3PO_3S_3$ ) も、成分 a-2) としての使用に適した生成物の形成に使用することができる。好ましいリン剤は亜リン酸 ( $H_3PO_3$ ) である。

【0172】加熱すべき、または加熱しつつある混合物に負荷する無機酸の形状または組成が工程内で変化し得ることは理解されるであろう。たとえば、熱および/または水の作用により、ある種の無機リン化合物が他の無機リン化合物または種に転化することがあり得る。起こり得るこの種の工程内転化のいかなるものも、液体ホスホリル化した無灰分分散剤が分析においてその中にリンの存在を示すならば、本発明の領域内にある。

【0173】任意に、付加的な塩基性窒素源を無機リン化合物-無灰分分散剤の混合物に含有させて、塩基性窒素のモル量 (原子比率) を無灰分分散剤に帰せられる塩基性窒素のモル量と同等にまですることもできる。好ましい副次的な窒素化合物は、12 ないし 24 個の炭素原子を含有する、そのヒドロキシアルキル誘導体およびアミノアルキル誘導体を含む長鎖の第 1 級、第 2 級および第 3 級アルキルアミンである。この長鎖アルキル基は、任意に 1 個または 2 個以上のエーテル基を含有していてもよい。適当な化合物の例はオレイルアミン、N-オレイルトリメチレンジアミン、N-タロージエタノールアミン、N, N-ジメチルオレイルアミンおよびミリスチルオキサプロピルアミンである。

【0174】本件方法を妨害しない、潤滑剤の添加剤に通常使用される他の物質、たとえば銅表面の保護に機能する低級 ( $C_1-C_4$ ) アルキル置換ベンゾトリアゾールを含むベンゾトリアゾールを添加することもできる。

【0175】本件加熱段階は、リンを含有する液体組成物を製造するのに十分な温度で実行する。この加熱は、無灰分分散剤と 1 種または 2 種以上の適当な無機リン化合物との混合物を加熱することにより、溶媒の不存在で実施することができる。使用する温度は使用する無灰分分散剤および無機リン剤の性質に応じて若干変化するであろうが、一般的に言えば、この温度は通常は 40 ないし 200℃ の範囲になるであろう。加熱の継続時間も同様に変化を受け易いが、通常は 1 ないし 3 時間の範囲になるであろう。塊状で加熱を実行する場合には、各成分を十分に攪拌して各成分間の緊密な接触を保証することが重要である。好ましいリン剤 (固体亜リン酸) を使用する場合には、透明な液体組成物が生成するまで、混合物に熱を適用するのが便利である。これに替えて、亜リン酸を水溶液の形状で使用することもできる。工程内で形成される水および何らかの形状で添加された水は、好ましくは 100 ないし 140℃ の温度における真空蒸留により、加熱した混合物から除去する。所望ならば、こ

の加熱は2段以上の段階で実行することもできる。好ましくは、上記の1段または複数段の加熱段階は、希釈剤油または他の不活性液体媒体、たとえば軽質鉱物油等の中で実行する。

【0176】加熱工程に使用する無機リンの酸の量は、好ましくは、その半分までが副次的な窒素化合物に帰せられる、加熱する混合物中の塩基性窒素および遊離のヒドロキシルの1モルあたり0.001モルないし0.999モルの範囲であるが、加熱する分散剤中の無機リンの酸を塩基性窒素および/またはヒドロキシル基の量に対して過剰に使用することも可能である。

【0177】希釈剤を使用する場合には、希釈剤の量は通常は加熱にける混合物の10ないし50重量%の範囲である。所望ならば、加熱前および/または加熱中に混合物に水を添加することもできる。

【0178】本発明記載の組成物に成分a-2)として使用するホスホリル化した分散剤は、通常は、その希釈されていない状態では重量基準で少なくとも5,000ppmの(好ましくは少なくとも6,000ppmの、より好ましくは少なくとも7,000ppmの)リン含有量を有するであろう。部分的には1種または2種以上の有機リン化合物、たとえば1種または2種以上の有機リン酸エステル(たとえばリン酸トリヒドロカルビル、リン酸一水素ジヒドロカルビル、リン酸二水素モノヒドロカルビル、またはこれらの混合物)、亜リン酸エステル(たとえば亜リン酸トリヒドロカルビル、亜リン酸水素ジヒドロカルビル、亜リン酸二水素ヒドロカルビル、またはこれらの混合物)、ホスホン酸エステル(たとえばヒドロカルビルホスホン酸、ホスホン酸のモノおよび/またはジヒドロカルビルエステル、またはこれらの混合物)、ホスフィン酸エステル(たとえばヒドロカルビルホスフィン酸、ホスフィン酸のモノおよび/またはジヒドロカルビルエステル、またはこれらの混合物)等、または、これらの部分的もしくは全硫黄類似体を使用し、また部分的には1種または2種以上の無機リンの酸を使用して成分a-2)を形成させる場合には、後者は、ホスホリル化した分散剤中のリンの全含有量の少なくとも25%(好ましくは少なくとも50%、より好ましくは少なくとも75%)を与えるのに十分な量で使用すべきである。

【0179】本発明記載の組成物における成分a-2)としての使用に適したホスホリル化した無灰分分散剤の製造を、以下の実施例51-96により説明するが、その全ての部および百分率は、これと異なる明確な特定がない限り、重量部および重量%である。

#### 【0180】実施例51

260部のポリイソブチレンスクシニミド無灰分分散剤(950の数平均分子量を有するポリブテン、およびテトラエチレンペンタミンのものに近い平均全体組成を有するポリエチレンポリアミンの混合物から誘導したも

の)、100部の100中性溶媒精製鉱物油希釈剤、8部の固体亜リン酸、3.5部のトルトリアゾールから混合物を形成させる。この混合物を100℃で2時間加熱する。40mmHgの真空を徐々に生成物に加えて痕跡量の水を除去し、この間に温度を110℃まで徐々に上昇させる。透明な溶液、すなわち組成物が得られ、これは油に溶解し、成分a-2)としての使用に適している。

#### 【0181】実施例52

使用するスクシニミド無灰分分散剤が1,150の数平均分子量を有するポリブテンから誘導したものであることを除いて実施例51の手順を繰り返す。スクシニミド中のアルケニル基あたりのコハク酸基の平均数は約1.2である。

#### 【0182】実施例53

使用するスクシニミド無灰分分散剤が2,100の数平均分子量を有するポリブテンから誘導したものであることを除いて実施例51の手順を繰り返す。

#### 【0183】実施例54

スクシニミド無灰分分散剤を等量の、テトラエチレンペンタミン、ポリイソブチレンフェノール(約1710の数平均分子量を有するポリイソブテンとホルマリンとから製造した)から製造した、1.1%の窒素含有量を有する無ホウ素マンニヒポリアミン分散剤で置き換えたことを除いて実施例51の手順を繰り返す。

#### 【0184】実施例55

スクシニミド無灰分分散剤を等量のペンタエリトリールコハク酸エステル型の無灰分分散剤で置き換えたことを除いて実施例51の手順を繰り返す。

#### 【0185】実施例56

9.6部のオルトリン酸を上記の亜リン酸に替えて使用することを除いて実施例51を繰り返し、混合物を110℃で3時間加熱して、成分a-2)としての使用に適した透明な、油溶性の組成物を得る。

#### 【0186】実施例57

上記の亜リン酸を6.4部の次亜リン酸で置き換えることを除いて実施例51の手順を繰り返す。

#### 【0187】実施例58

熱工程にける初期の混合物からトルトリアゾールを省略したことを除いて実施例51ないし57の手順を繰り返す。

#### 【0188】実施例59

28℃に加温した2,500部のポリイソブチレンスクシニミド(950の数平均分子量を有するポリブテン、およびテトラエチレンペンタミンのものに近い平均全体組成を有するポリエチレンポリアミンの混合物から誘導したものの)に、54.31部の亜リン酸、20.27部のトルトリアゾールおよび23.91部の水を添加する。この混合物を110℃に1.5時間加熱する。ついで、還流凝縮器を蒸留カラムで置き換え、真空下、110℃で2.25時間水を除去して、成分a-2)としての使用に適した均一な液体

組成物を形成させる。

【0189】実施例 60

7300 部のポリイソブテニルスクシニミド (約 1,300 の数平均分子量を有するポリブテン、およびテトラエチレンペンタミンのものに近い平均全体組成を有するポリエチレンポリアミンの混合物から誘導したもの) と 2500 部の 100 中性溶媒鉱物油との混合物を 90 - 100℃ に加熱する。この混合物に 200 部の亜リン酸を添加し、得られる混合物を 90 - 100℃ で 2 時間加熱する。得られる均一な液体組成物は成分 a-2) としての使用に適している。

【0190】実施例 61

58,415.5 部のポリイソブテニルスクシニミド (1,300 の数平均分子量を有するポリブテン、およびテトラエチレンペンタミンのものに近い平均全体組成を有するポリエチレンポリアミンの混合物から誘導したもの) と 12,661.6 部の 100 中性溶媒鉱物油との混合物を 80℃ に加熱する。この混合物に 1942.28 部の亜リン酸を添加し、得られる混合物を 110℃ に 2 時間加熱する。得られる均一な液体組成物は成分 a-2) としての使用に適している。

【0191】実施例 62

45,600 部の無灰分分散剤、8983.2 部の鉱物油希釈剤および 2416.8 部の亜リン酸を用いて実施例 61 を繰り返す。

【0192】実施例 63

14,400 部のポリイソブテニルスクシニミド (950 の数平均分子量を有するポリブテン、およびテトラエチレンペンタミンのものに近い平均全体組成を有するポリエチレンポリアミンの混合物から誘導したもの) と 3121.2 部の 100 中性溶媒鉱物油との混合物を 80℃ に加熱する。この混合物に 478.8 部の亜リン酸を添加し、得られる混合物を 110℃ に 2 時間加熱する。得られる均一な液体組成物は約 1.04 % のリンを含有し、成分 a-2) としての使用に適している。

【0193】実施例 64

7300 部の実施例 60 で使用したものと同様の無灰分分散剤、2500 部の 100 中性溶媒鉱物油および 200 部の亜リン酸の混合物を室温で形成させ、100℃ に 2 時間加熱する。得られる均一な液体組成物は成分 a-2) としての使用に適している。

【0194】実施例 65

4680 部の実施例 64 と同様にして形成させたホルホルル化分散剤と 2340 部の市販のホウ素化スクシニミド無灰分分散剤 (ハイテック 648 分散剤) との混合物を形成させる。得られる均一な液体組成物は本発明の実施における使用に適している。得られる混合物の一部を 110℃ に 2 時間加熱することができるが、ここで得られる均一な液体組成物も成分 a-1) としての使用に適している。

【0195】実施例 66

(a) 1,000 部 (0.495 モル) のポリイソブテン ( $M_n=2020$ ;  $M_w=6049$ 、双方とも米国特許第 4,234,435 号の方法を用いて測定した) および 115 部 (1.17 モル) の無水マレイン酸の混合物を 110℃ に加熱する。この混合物を 184℃ に 6 時間加熱し、この間に 85 部 (1.2 モル) の気体塩素を表面下に添加する。184 - 189℃ で、さらに 59 部 (0.83 モル) の塩素を 4 時間かけて添加する。この反応混合物を、窒素パージしながら 186 - 190℃ で 26 時間加熱して揮発性部分を除去する。残留物は、大部分が無水ポリイソブテニルコハク酸アシル化剤である。

【0196】(b) 57 部 (1.38 当量) の、テトラエチレンペンタミンに近い全体的な組成を有する市販のエチレンポリアミン混合物を 1,067 部の鉱物油および 893 部 (1.38 当量) の (a) と同様にして製造した置換コハク酸アシル化剤に、温度を 140 - 150℃ に維持しながら添加して混合物を製造する。ついで、この反応混合物を 3 時間かけて 155℃ に加熱し、窒素でブローして揮発性部分を除去する。この反応混合物を濾過して、大部分がポリイソブテニルスクシニミドよりなる所望の生成物の油溶液としての濾液を得る。

【0197】(c) 250 部の (b) と同様にして形成させたポリイソブテニルスクシニミド生成物の溶液、8 部の亜リン酸および 3.5 部のトルトリアゾールから混合物を形成させる。この混合物を 100℃ で 2 時間加熱する。透明な溶液、すなわち組成物が得られるが、これは油に溶解し、成分 a-1) としての使用に適している。

【0198】実施例 67

(c) の反応混合物からトルトリアゾールを省略したことを除いて実施例 66 の手順を繰り返す。

【0199】実施例 68

上記の亜リン酸を 11.1 部のホスホロモノチオン酸 ( $H_2PO_3S$ ) で置き換えたことを除いて実施例 67 の手順を繰り返す。

【0200】実施例 69

(a) 1,000 部 (0.495 モル) のポリイソブテン ( $M_n=2020$ ;  $M_w=6049$ 、双方とも米国特許第 4,234,435 号の方法を用いて測定した) および 115 部 (1.17 モル) の無水マレイン酸の混合物を 110℃ に加熱する。この混合物を 184℃ に 6 時間加熱し、この間に 85 部 (1.2 モル) の気体塩素を表面下に添加する。184 - 189℃ で、さらに 59 部 (0.83 モル) の塩素を 4 時間かけて添加する。この反応混合物を、窒素パージしながら 186 - 190℃ で 26 時間加熱して揮発性部分を除去する。残留物は、大部分が無水ポリイソブテニルコハク酸アシル化剤である。

【0201】(b) 18.2 部 (0.433 当量) の、テトラエチレンペンタミンに近い全体的な組成を有する市販

のエチレンポリアミン混合物を 392 部の鉱物油および 348 部 (0.52 当量) の (a) と同様にして製造した置換コハク酸アシル化剤に、温度を 140℃ に維持しながら添加して混合物を製造する。ついで、この反応混合物を 1.8 時間かけて 155℃ に加熱し、窒素でブローして、揮発性部分を除去する。この反応混合物を濾過して、大部分がポリイソブテニルスクシニミドよりなる所望の生成物の油溶液としての濾液を得る。

【0202】(c) 250 部の (b) と同様にして形成させたポリイソブテニルスクシニミド生成物の溶液、8 部の亜リン酸および 3.5 部のトルトリアゾールから混合物を形成させる。この混合物を 100℃ で 2 時間加熱する。透明な溶液、すなわち組成物が得られ、これは油に溶解し、成分 a-1) としての使用に適している。

#### 【0203】実施例 70

上記の (c) の反応混合物からトルトリアゾールを省略したことを除いて実施例 69 の手順を繰り返す。

#### 【0204】実施例 71

上記の亜リン酸を 13.7 部のリンアミド酸  $(\text{HO})_2\text{P}(\text{O})\text{NH}_2$  で置き換えたことを除いて実施例 70 の手順を繰り返す。

#### 【0205】実施例 72

(a) 1,000 部 (0.495 モル) のポリイソブテン ( $M_n=2020$ ;  $M_w=6049$ 、双方とも米国特許第 4,234,435 号の方法を用いて測定した) および 115 部 (1.17 モル) の無水マレイン酸の混合物を 110℃ に加熱する。この混合物を 184℃ に 6 時間加熱し、この間に 85 部 (1.2 モル) の気体塩素を表面下に添加する。184 - 189℃ で、さらに 59 部 (0.83 モル) の塩素を 4 時間かけて添加する。この反応混合物を、窒素パージしながら 186 - 190℃ で 26 時間加熱して揮発性部分を除去する。残留物は、大部分が無水ポリイソブテニルコハク酸アシル化剤である。

【0206】(b) 334 部 (0.52 当量) の (a) と同様にして製造したポリイソブテン置換コハク酸アシル化剤、548 部の鉱物油、30 部 (0.88 当量) のペンタエリトリオールおよび 8.6 部 (0.0057 当量) のポリグリコール 112-2 解乳化剤の混合物を 150℃ で 2.5 時間加熱する。この反応混合物を 5 時間かけて 210℃ に加熱し、ついで、さらに 3.2 時間 210℃ に保つ。この反応混合物を 190℃ に冷却し、8.5 部 (0.2 当量) の、テトラエチレンペンタミンのものに近い全体としての組成を有するエチレンポリアミンの市販の混合物を添加する。この反応混合物を窒素ブローしながら 205℃ に 3 時間加熱して揮発性部分を除去し、ついで濾過して所望の無灰分散剤生成物の油溶液としての濾液を得る。

【0207】(c) 300 部の (b) と同様にして形成させた無灰分散剤生成物の溶液、8 部の亜リン酸および 3.5 部のトルトリアゾールから混合物を形成させる。この混合物を 100℃ で 2 時間加熱する。透明な溶

液、すなわち組成物が得られ、これは油に溶解し、成分 a-2) としての使用に適している。

#### 【0208】実施例 73

上記の (c) の反応混合物からトルトリアゾールを省略したことを除いて実施例 72 の手順を繰り返す。

#### 【0209】実施例 74

上記の亜リン酸を 9.6 部のオルトリン酸で置き換えたことを除いて実施例 73 の手順を繰り返す。

#### 【0210】実施例 75

(a) 1,000 部 (0.495 モル) のポリイソブテン ( $M_n=2020$ ;  $M_w=6049$ 、双方とも米国特許第 4,234,435 号の方法を用いて測定した) および 115 部 (1.17 モル) の無水マレイン酸の混合物を 110℃ に加熱する。この混合物を 184℃ に 6 時間加熱し、この間に 85 部 (1.2 モル) の気体塩素を表面下に添加する。184 - 189℃ で、さらに 59 部 (0.83 モル) の塩素を 4 時間かけて添加する。この反応混合物を、窒素パージしながら 186 - 190℃ で 26 時間加熱して揮発性部分を除去する。残留物は、大部分が無水ポリイソブテニルコハク酸アシル化剤である。

【0211】(b) 3225 部 (5.0 当量) の (a) と同様にして製造したポリイソブテン置換コハク酸アシル化剤、289 部 (8.5 当量) のペンタエリトリオールおよび 5204 部の鉱物油の混合物を 225 - 235℃ で 5.5 時間加熱する。この反応混合物を 130℃ で濾過して所望の無灰分散剤生成物の油溶液を得る。

【0212】(c) 300 部の (b) と同様にして形成させた無灰分散剤生成物の溶液、8 部の亜リン酸および 3.5 部のトルトリアゾールから混合物を形成させる。この混合物を 100℃ で 2 時間加熱する。透明な溶液、すなわち組成物が得られ、これは油に溶解し、成分 a-2) としての使用に適している。

#### 【0213】実施例 76

上記の (c) の反応混合物からトルトリアゾールを省略したことを除いて実施例 75 の手順を繰り返す。

#### 【0214】実施例 77

上記の亜リン酸に替えて 11 部のリン酸を使用したことを除いて実施例 76 の手順を繰り返し、成分 a-2) としての使用に適した透明な、油溶解性の組成物を得る。

#### 【0215】実施例 78

リン酸と亜リン酸との等モル混合物 10 部を使用することを除いて実施例 77 の手順を繰り返す。

#### 【0216】実施例 79

(a) 1,000 部 (0.495 モル) のポリイソブテン ( $M_n=2020$ ;  $M_w=6049$ 、双方とも米国特許第 4,234,435 号の方法を用いて測定した) および 115 部 (1.17 モル) の無水マレイン酸の混合物を 110℃ に加熱する。この混合物を 184℃ に 6 時間加熱し、この間に 85 部 (1.2 モル) の気体塩素を表面下に添加する。184 - 189℃ で、さらに 59 部 (0.83 モル) の塩素を 4 時間



かけて添加する。この反応混合物を、窒素バージしながら 186 - 190℃ で 26 時間加熱して揮発性部分を除去する。残留物は、大部分が無水ポリイソブテニルコハク酸アシル化剤である。

【0217】(b) 322 部 (0.5 当量) の (a) と同様にして製造したポリイソブテン置換コハク酸アシル化剤、68 部 (2.0 当量) のペンタエリトリトールおよび 508 部の鉱物油の混合物を 204 - 227℃ で 5 時間加熱する。この反応混合物を 162℃ に冷却し、5.3 部 (0.13 当量) の、テトラエチレンペンタミンのものに近い全 10 体としての組成を有する市販のエチレンポリアミンの混合物を添加する。この反応混合物を 162 - 163℃ で 1 時間加熱し、130℃ で濾過する。濾液は所望の無灰分分散剤生成物の油溶液である。

【0218】(c) 3500 部の (b) と同様にして形成させた無灰分分散剤生成物の溶液、8 部の亜リン酸および 3.5 部のトルトリアゾールから混合物を形成させる。この混合物を 100℃ で 2 時間加熱する。透明な溶液、すなわち組成物が得られるが、これは油に溶解し、成分 a-2) としての使用に適している。

【0219】実施例 80

上記の (c) の反応混合物からトルトリアゾールを省略したことを除いて実施例 79 の手順を繰り返す。

【0220】実施例 81

上記の亜リン酸に替えて 15.8 部のホスホロテトラチオン酸 ( $H_3PS_4$ ) を使用したことを除いて実施例 80 の手順を繰り返す。

【0221】実施例 82

(a) 510 部 (0.28 モル) のポリイソブテン ( $M_n = 1845$ ;  $M_w = 5325$ 、双方とも米国特許第 4,234,435 号の方法を用いて測定した) と 59 部 (0.59 モル) の 30 無水マレイン酸との混合物を 110℃ に加熱する。この混合物を 190℃ に 7 時間加熱し、この間に 43 部 (0.6 モル) の気体塩素を表面下に添加する。190 - 192℃ で、さらに 11 部 (0.16 モル) の塩素を 3.5 時間かけて添加する。この反応混合物を、窒素ブローしながら 190 - 193℃ で 10 時間加熱して揮発性部分を除去する。残留物は、大部分が無水ポリイソブテニルコハク酸アシル化剤である。

【0222】(b) 334 部 (0.52 当量) の (a) と同様にして製造したポリイソブテン置換コハク酸アシル化剤、548 部の鉱物油、30 部 (0.88 当量) のペンタエリトリトールおよび 8.6 部 (0.0057 当量) のポリグリコール 112-2 解乳化剤の混合物を 150℃ で 2.5 時間加熱する。ついで、この反応混合物を 5 時間かけて 210℃ に加熱し、ついで、さらに 3.2 時間 210℃ に保つ。この反応混合物を 190℃ に冷却し、8.5 部 (0.2 当量) の、テトラエチレンペンタミンのものに近い全体的な組成を有する市販のエチレンポリアミン混合物を添加する。この反応混合物を窒素ブローしながら 205℃ で 50

3 時間加熱して揮発性成分を除去し、ついで濾過して、所望の無灰分分散剤生成物の油性溶液としての濾液を得る。

【0223】(c) (b) と同様にして形成させた 260 部の無灰分分散剤生成物の溶液、8 部の亜リン酸および 3.5 部のトルトリアゾールから混合物を形成させる。この混合物を 100℃ で 2 時間加熱する。透明な溶液、すなわち組成物が得られるが、これは油に溶解し、成分 a-2) としての使用に適している。

【0224】実施例 83

上記の (c) の反応混合物からトルトリアゾールを省略したことを除いて実施例 82 の手順を繰り返す。

【0225】実施例 84

上記の亜リン酸に替えて 6.4 部の次亜リン酸 ( $H_3PO_3$ ) を使用したことを除いて実施例 83 の手順を繰り返す。

【0226】実施例 85

(a) 510 部 (0.28 モル) のポリイソブテン ( $M_n = 1845$ ;  $M_w = 5325$ 、双方とも米国特許第 4,234,435 号の方法を用いて測定した) と 59 部 (0.59 モル) の 40 無水マレイン酸との混合物を 110℃ に加熱する。この混合物を 190℃ に 7 時間加熱し、この間に 43 部 (0.6 モル) の気体塩素を表面下に添加する。190 - 192℃ で、さらに 11 部 (0.16 モル) の塩素を 3.5 時間かけて添加する。この反応混合物を、窒素ブローしながら 190 - 193℃ で 10 時間加熱して揮発性部分を除去する。残留物は、大部分が無水ポリイソブテニルコハク酸アシル化剤である。

【0227】(b) 10.2 部 (0.25 当量) の、テトラエチレンペンタミンに近い全体としての組成を有する市販のエチレンポリアミン混合物を 113 部の鉱物油および 161 部 (0.25 当量) の (a) と同様にして製造した置換コハク酸アシル化剤に、温度を 138℃ に維持しながら添加して混合物を製造する。この反応混合物を 2 時間かけて 150℃ に加熱し、窒素ブローして揮発性成分を除去する。この反応混合物を濾過して所望の無灰分分散剤生成物の油性溶液としての濾液を得る。

【0228】(c) (b) と同様にして形成させた 125 部のポリイソブテニルスクシニミド生成物の溶液、8 部の亜リン酸および 3.5 部のトルトリアゾールから混合物を形成させる。この混合物を 100℃ で加熱して、油に溶解し、成分 a-2) としての使用に適した組成物を形成させる。

【0229】実施例 86

上記の (c) の反応混合物からトルトリアゾールを省略したことを除いて実施例 85 の手順を繰り返す。

【0230】実施例 87

上記の亜リン酸に替えて 9.6 部のオルトリン酸を使用したことを除いて実施例 86 の手順を繰り返す。

【0231】実施例 88

窒素雰囲気下で反応器に 67.98 部の、テトラエチレンペンタミンに近い全体としての組成を有する市販のポリエチレンポリアミン混合物のポリイソブテニルスクシニミド (約 950 の数平均分子量を有するポリイソブテンから誘導したポリイソブテニル基; アルキル基あたり約 1.15 のコハク酸基の比を有するスクシニミド生成物) と 26.14 部の 100 中性溶媒精製鉱物油とを装入する。得られる溶液の温度を 100 - 105℃ に上昇させたのちに、2.09 部の亜リン酸を、続いて 0.92 部のトルトリアゾール (コブラテック (Cobratex) TT-100) を反応器に導入する。得られる混合物を 100 - 105℃ で 2 時間加熱する。ついで、40mmHg の真空を適用しながら温度を 115℃ まで徐々に上昇させる。揮発性成分の除去を 90 分間、120℃/40 mmHg に達するまで継続する。ついで、この系に乾燥窒素流を適用して生成物の混合物を冷却する。生成物の混合物は成分 a-2) としての使用に適している。

#### 【0232】実施例 89

上記の反応混合物からトルトリアゾールを省略したことを除いて実施例 88 の手順を繰り返す。

#### 【0233】実施例 90

763.2 部の亜リン酸 ( $H_3PO_3$ ) と 2,836.8 部の 100 中性溶媒精製鉱物油とを使用することを除いて実施例 63 の手順を繰り返す。最終生成物のリン含有量は約 1.66 % である

#### 実施例 91

(a) 322 部の実施例 85 (a) と同様にして製造したポリイソブテン置換コハク酸アシル化剤、68 部 (2.0 当量) のペンタエリトリオールおよび 508 部の鉱物油の混合物を 204 - 227℃ で 5 時間加熱する。この反応混合物を 162℃ に冷却し、5.3 部の、ほぼテトラエチレンペンタミンのものに相当する全体としての組成を有する市販のエチレンポリアミンの混合物を添加する。この反応混合物を 162 - 163℃ で 1 時間加熱し、ついで 130℃ に冷却し、濾過する。濾液は所望の無灰分分散剤生成物の油性溶液である。

【0234】(b) (a) と同様にして形成させた 275 部の生成物の溶液、8 部の亜リン酸および 3.5 部のトルトリアゾールから混合物を形成させる。この混合物を 100℃ で 2 時間加熱する。透明な溶液、すなわち組成物が得られるが、これは油に溶解し、成分 a-2) としての使用に適している。

#### 【0235】実施例 92

それぞれの場合に、ホスホリル化剤が化学的に等当量の亜リン酸と亜リン酸水素ジブチルとの等モル混合物よりなる混合物よりなるものであることを除いて実施例 51 ないし 55、および 59 ないし 64 の手順を繰り返す。

#### 【0236】実施例 93

(a) 120 部の、約 1,300 の数平均分子量を有し、約 2.8 重量%の塩素を含有する塩素化ポリイソブチレ

ンに、21.7 部のペンタエチレンヘキサミンおよび 5.6 部の炭酸ナトリウムを添加する。この反応混合物を約 205℃ に加熱し、この温度に約 5 時間維持する。この反応混合物に窒素流を通過させて、反応中に生成した水を除去する。この反応混合物を 60 部の軽質鉱物油およびヘキサンで希釈し、濾過し、メタノールで抽出して、過剰のペンタエチレンヘキサミンを除去する。この混合物を適当な真空下で 120℃ に加熱してヘキサミンを除去する。このヘキサンは適当な真空下で 120℃ に加熱して生成物から除去する。この生成物は約 1.0 ないし 1.5 重量%の窒素含有量を有するべきである。

【0237】(b) 80 部の、(a) と同様にして形成させ、希釈した反応生成物、20 部の 100 中性溶媒精製鉱物油希釈剤、2.1 部の亜リン酸、4.6 部のホウ酸および 1.5 部の水から混合物を形成させる。得られる混合物を 100 - 105℃ で 2 時間加熱し、ついで、40 mmHg の真空を適用しながら温度を 115℃ まで徐々に上昇させる。揮発性成分の除去を 90 分間、120℃/40 mmHg に達するまで継続する。ついで、系に乾燥窒素流を適用して生成物の混合物を冷却する。この反応混合物は本発明記載の組成物中の成分 a-2) としての使用に適している。

#### 【0238】実施例 94

(a) 220 部の p-ノニルフェノールと 465 部のジエチレントリアミンとを反応器に入れる。この混合物を 80℃ に加熱し、152 部の 37 %ホルマリンを約 30 分間かけて滴々添加する。ついで、この混合物を 125℃ に数時間、水の発生が止むまで加熱する。得られる生成物は約 16 - 20 %の窒素を含有しているべきである。

【0239】(b) 202 部のスチレン-無水マレイン酸樹脂 (600 - 700 の範囲の数平均分子量と 1:1 のスチレン対無水マレイン酸モル比とを有するもの)、20 2.5 部のオクタデシルアミンおよび 472 部の、100° F において 150 SUS の粘性を有する 95 VI 潤滑油を反応器に入れる。この混合物を 225℃ に数時間加熱する。この混合物に、85 部の (a) と同様にして形成させた生成物を、約 30分間かけて滴々添加する。得られる混合物を 210 - 230℃ に 6 時間加熱し、この間に、反応中に生成した水を集める。このようにして形成させた重合体生成物は約 2.1 重量%の窒素含有量を有するべきである。

【0240】(c) 200 部の (b) と同様にして製造した塩基性窒素重合体および 50 部の 100 中性溶媒精製鉱物油を反応器に装入する。得られる混合物の温度を 100 - 105℃ に上昇させたのちに、4.0 部の亜リン酸と 2.0 部の水とを添加する。得られる混合物を 100 - 105℃ で 2 時間加熱し、ついで、40 mmHg の真空を適用しながら温度を 115℃ まで徐々に上昇させる。揮発性成分の除去を 90 分間、120℃/40 mmHg に達するまで継続する。ついで、系に乾燥窒素流を適用して生成物

の混合物を冷却する。この生成物の混合物は本発明記載の組成物中の成分 a-2) としての使用に適している。

#### 【0241】実施例 95

各反応成分の比率が 14,400部のスクシニミド、3409.2部の鉱物油および190.8部の亜リン酸 ( $H_3PO_3$ ) であることを除いて実施例 63 の手順を繰り返す。この生成物は、約 0.40 % のリンを含有する。

#### 【0242】実施例 96

各反応成分の比率が 45,600 部のスクシニミド、10,795.8 部の工程油および604.2 部の亜リン酸 ( $H_3PO_3$ ) であることを除いて実施例 61 の手順を繰り返す。この生成物は、約 0.41 % のリンを含有する。

【0243】成分 a-3) の製造：成分 a-3) のホスホリル化およびホウ素化された無灰分分散剤を製造する典型的な方法には、1 種または 2 種以上の上記の型の無灰分分散剤を、(i) 水および少なくとも 1 種の水加水分解可能な有機リン化合物ならびに (ii) 少なくとも 1 種のホウ素化合物と、液体リン含有、およびホウ素含有組成物が得られる条件下で同時に、または順次に加熱する方法が含まれる。この種の生成物の形成に有用な有機リン化合物の例には、リン酸のモノ、ジおよびトリエステル (たとえばリン酸トリヒドロカルビル、リン酸一水素ジヒドロカルビル、リン酸二水素モノヒドロカルビルおよびこれらの混合物)、亜リン酸のモノ、ジおよびトリエステル (たとえば亜リン酸トリヒドロカルビル、亜リン酸一水素ジヒドロカルビル、亜リン酸二水素モノヒドロカルビルおよびこれらの混合物)、ホスホン酸のエステル (“第 1”  $RP(O)(OR)_2$  および “第 2”  $R_2P(O)(OR)$  の双方)、ホスフィン酸のエステル、ハロゲン化ホスホン (たとえば  $RP(O)Cl_2$  および  $R_2P(O)Cl$ )、ハロ亜リン酸エステル (たとえば  $(RO)PCl_2$  および  $(RO)_2PCl$ )、ハロリン酸エステル (たとえば  $ROP(O)Cl_2$  および  $(RO)_2P(O)Cl$ )、第 3 ピロリン酸エステル (たとえば  $(RO)_2P(O)-O-P(O)(OR)_2$ )、ならびに上記の有機リン化合物の部分または全硫黄類似体等が含まれる。また、ハロゲン化ハロホスフィン (たとえば四ハロゲン化ヒドロカルビルリン、三ハロゲン化ジヒドロカルビルリン、および二ハロゲン化トリヒドロカルビルリン)、ならびにハロホスフィン (モノハロホスフィンおよびジハロホスフィン) もより好ましいものではないが使用することができる。“水加水分解可能な”は、有機リン化合物が大気圧で (a) 蒸留水または (b)  $H_2SO_4$  を用いて 1 ないし 7 の間の少なくとも一つの pH に調節した水、または (c)  $KOH$  を用いて 7 ないし 13 の間の少なくとも一つの pH に調節した水と 5 時間煮沸した場合に、少なくとも 50 モル%の程度まで加水分解されることを意味する。ある場合には、ある種の型の有機リン化合物は付随的な酸化をも受けるが、上記の条件下で加水分解と酸化との双方を受ける化合物も、本発明に使用す

るホスホリル化分散剤の形成に使用し得る。同様に、ある種の硫黄含有有機リン化合物は加水分解条件下で硫黄の損失を受ける。ここでもまた、この型の化合物は本発明の実施に使用するホスホリル化分散剤の形成に適している。有機リン化合物の加水分解に関しては、かなりの情報が文献中に存在する - - たとえばコソラポフ (Kosolapoff), 有機リン化合物 (Organophosphorus Compound), ジョン・ワイリー・アンド・サンズ社 (John Wiley & Sons Inc.), 1950 (および その関連する引用文献), ファン・ワーゼル (Van Wazer), リンとその化合物 (Phosphorus and its Compounds), インターサイエンス出版社 (Interscience Publishers Inc.), 巻 I, 化学, 1958 (および その関連する引用文献), およびボイボディック (Vojvodic) ら, (Arch. Belg. Med. Soc. Hyg. Med. Trav. Leg. Suppl.) (世界会議記事録 “(New Compd. Biol. Chem. Warf. : Tox Eval)” 1984 年 1 号), 49 - 52 ページを参照されたい。好ましい水加水分解可能な有機リン化合物は、水加水分解可能なリン酸エステルおよび水加水分解可能な亜リン酸エステル、特に亜リン酸水素ジヒドロカルビルである。

【0244】成分 a-3) として使用するホスホリル化およびホウ素化した無灰分分散剤の形成に有用な、適当なホウ素の化合物には、たとえばホウ素の酸、酸化ホウ素、ホウ素エステルおよびホウ素の酸のアミン塩またはアンモニウム塩が含まれる。説明的な化合物にはホウ酸 (ときにはオルトホウ酸と呼ばれる)、ボロン酸、テトラホウ酸、メタホウ酸、ピロホウ酸、この種の酸のエステル、たとえば 20 個以内の、またはそれ以上の炭素原子を有するアルコールまたはポリオール (たとえばメタノール、エタノール、2-プロパノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、エチエングリコール、プロピレングリコール、トリメチロールプロパン、ジエタノールアミン等) とのモノ、ジ、およびトリ有機エステル、酸化ホウ素、たとえば三酸化ホウ素および酸化ホウ素水和物、ならびにアンモニウム塩、たとえばホウ酸アンモニウム、ピロホウ酸アンモニウム等が含まれる。ハロゲン化ホウ素、たとえば三フッ化ホウ素および三塩化ホウ素も有用ではあるが、これらは環境、毒性および資源保護の立場から不利益な性質を有するハロゲン原子をホウ素化した分散剤に導入する傾向があるので、望ましくない。アミン-ボラン付加化合物およびヒドロカルビルボランも使用し得るが、これらは比較的高価である傾向を有する。好ましいホウ素剤はホウ酸  $H_3BO_3$  である。

【0245】任意に、付加的な塩基性窒素源を無機リン化合物-無灰分分散剤-ホウ素化合物の混合物に含有させて、塩基性窒素のモル量 (原子比率) を無灰分分散剤に帰せられる塩基性窒素のモル量と同等にまですることもできる。好ましい副次的な窒素化合物は、12 ないし 24 個の炭素原子を有する、そのヒドロキシアルキル誘導

体およびアミノアルキル誘導体を含む長鎖の第1級、第2級および第3級アミンである。この長鎖アルキル基は、任意に1個または2個以上のエーテル基を含有していてもよい。適当な化合物の例はオレイルアミン、N-オレイルトリメチレンジアミン、N-タロージエタノールアミン、N,N-ジメチルオレイルアミンおよびミリスチルオキサプロピルアミンである。

【0246】本件方法を妨害しない、潤滑剤の添加剤に通常使用される他の物質、たとえば銅表面の保護に機能する低級(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)アルキル置換ベンゾトリアゾールを含む、ベンゾトリアゾールを添加することもできる。

【0247】同時加熱段階または順次加熱段階の組合せは、リンとホウ素との双方を含有する最終的な液体組成物を製造するのに十分な温度で実行する。この加熱は、無灰分分散剤と1種もしくは2種以上の適当な無機リン化合物または1種もしくは2種以上の適当なホウ素化合物、または、好ましくは1種もしくは2種以上の適当な無機リン化合物と1種もしくは2種以上の適当なホウ素化合物の組合せとの混合物を加熱することにより、溶媒の不存在で実施することができる。使用する温度は、使用する無灰分分散剤ならびに無機リン剤および/またはホウ素剤の性質に応じて若干変化するであろうが、一般的に言えば、この温度は通常は40ないし200℃の範囲になるであろう。加熱の継続時間も同様に変化を受け安い、通常は1ないし3時間の範囲になるであろう。塊状で加熱を実行する場合には、各成分を十分に攪拌して各成分間の緊密な接触を保証することが重要である。好ましいホウ素剤（ホウ酸）をホスホリル化とは別個にホウ素化に使用する場合には、ホウ酸とともに水を添加してホウ酸の初期の溶解を容易にするのが好ましい。

【0248】加水分解工程で形成される水および揮発性のアルコール、ならびに添加した水は、好ましくは100ないし140℃における真空蒸留により加熱混合物から除去する。好ましくは、1段または複数段の加熱段階は希釈剤油または他の不活性液体媒体、たとえば軽質油等の中で行う。

【0249】加熱工程に使用するリン化合物の量は、その半分までが副次的な窒素化合物に帰せられる、加熱する混合物中の塩基性窒素および遊離のヒドロキシルの1モルあたり0.001モルないし0.999モルの範囲である。使用するホウ素化合物の量は、その無機リン化合物のモル量が過剰である混合物中の塩基性窒素および/またはヒドロキシルの1モルあたり0.001モルないし1モルの範囲である。ホスホリル化およびホウ素化を順次基準で実行する場合には（または、以前に他のこの種の操作にかけた分散剤についてこれらの操作の一方を実行する場合には）、最後に使用する反応剤 -- 場合に依りて無機リン化合物またはホウ素化合物 -- を、この種の最後に使用する反応剤とともに加熱する分散剤中の塩

基性窒素および/またはヒドロキシル基の量と等当量の量（または過剰でも）使用することができる。

【0250】上に注意したように、ホスホリル化が関連する限りでは、無灰分分散剤を1種または2種以上の水加水分解可能な有機リン化合物とともに、水の存在下に加熱するのが好ましい。この場合には、加熱段階の前および/または加熱段階中に、また、加熱が行われる、または加熱が行われている容器に1種または2種以上のリン化合物を導入する前に、後に、または導入と同時に水を添加することができる。無灰分分散剤を有機リン化合物とともに、続いて得られる組成物を水とともに加熱することも可能であるが、この方法はより好ましくない。

【0251】添加する水の量は、水加水分解可能な有機リン化合物の加水分解が行われるのに十分な量が存在する限り、特に厳密なものではない。系中に存在する水は、加熱段階の過程で、好ましくはその終了時に、（好ましくは減圧での）蒸留により除去することができる。加熱する混合物の15重量%以内の量の水が好ましく、5重量%以内の量の水が特に好ましい。希釈剤を使用する場合には、希釈剤の量は通常は加熱にかけられる混合物の10ないし50重量%の範囲である。

【0252】ホスホリル化操作に使用する水加水分解可能な有機リン化合物の加水分解は、種々の方法のいかなるものを使用しても実行することができる。たとえば、ホスホリル化する分散剤、1種または2種以上の水加水分解可能な有機リン化合物および水を混合し、大気圧における開放系中で、または大気圧以上の密閉系中で加熱することができる。開放系を用いて実行するならば、温度を水の沸点以下に保って、加水分解反応混合物中の各成分の間に緊密な接触を起こさせ、かつ維持するのに十分な強度で混合物を攪拌する。開放系中の混合物の温度を水の沸点まで上昇させて、水蒸気を系から逸散させるか、または適当な凝縮系で凝集させて還流している加水分解反応混合物に戻すことも実行可能である。水を逸散させるならば、加水分解混合物中の水の供給が枯渇する前にかなりの量の加水分解が起きることを保証するために、十分大量の水を使用すべきである。この種の場合には、水を初期の完全な負荷として系に供給することも、加水分解混合物に断続的に、または連続的に供給することもできる。

【0253】加水分解を密閉系中で実行する場合には、温度を適当に調整し、調節してこの系を1種または2種以上の選択した自然発生的な圧力に保つことができる。また、たとえば加水分解反応混合物を含有するオートクレーブに高圧水蒸気を注入して、より高い圧力を系に印加することもできる。

【0254】水自体も、いずれかの適当な形状で、たとえば液体の水、水蒸気または氷の形状でも系に負荷することができる。同様に、水を水和した固体の形状で導入

し、加水分解操作の過程で熱を適用して水を放出させることもできる。十分に攪拌している加水分解系への温った水蒸気の注入が、この操作を実施する好ましい方法である。

【0255】加水分解操作は、与えられた加水分解条件の組または連続の、いかなるもの下でも、加水分解すべき加水分解混合物中に存在する有機リン化合物の少なくとも10%、好ましくは少なくとも50%、最も好ましくは少なくとも75%が加水分解されるのに十分な長い時間実施すべきである。加水分解生成物の性質は、使用するリン化合物の型および加水分解系に付与する加水分解条件の過酷さに関連して変化することが予想される。たとえば、無機および有機の加水分解生成物が加水分解系内で形成され、これらが系内に存在する無灰分分散剤に取り込まれる可能性がある。したがって、ホスホリル化された分散剤の化学構造は完全な確実さで知られていないわけではないが、分散剤と系中で生成した有機および/または無機のリン含有種との間で少なくとも若干の相互作用が生ずると結論される。この種の相互作用した成分が、加水分解操作が進行するにつれて転移および/または加水分解系中に存在する成分との他の形式の相互作用を受けることも考えられる。

【0256】上に指摘したように、ホスホリル化はホウ素化とは別個に実施することも、ホウ素化と同時に実施することもできる。ホスホリル化とホウ素化とを同時に実施する場合には、上記の加水分解工程のいずれをも使用することができ、原理的な差異は1種または2種以上のホウ素化合物を1種または2種以上の水加水分解可能な有機リン化合物との組合わせで使用するものである。

【0257】所望ならば、少量の1種または2種以上の酸（たとえば硫酸、リン酸、亜リン酸等）または塩基（たとえばNaOH、KOH、水酸化アンモニウム等）加水分解混合物に添加して、使用する有機リン化合物の加水分解を容易にすることもできる。

【0258】ホスホリル化操作以外にホウ素化操作を実行する手順に関するこれ以上の詳細に関しては、たとえば米国特許第3,087,936; 3,254,025; 3,281,428; 3,282,955; 3,284,410; 3,338,832; 3,344,069; 3,533,945; 3,718,663; 4,097,389; 4,554,086 および 4,634,543 号の開示を引用すべきであろう。

【0259】本発明記載の組成物に成分 a-3) として使用するホスホリル化およびホウ素化した分散剤は、その希釈されていない状態では重量基準で少なくとも100 ppmの（好ましくは少なくとも500 ppmの、より好ましくは少なくとも1,000 ppmの）リン含有量と少なくとも100 ppmの（好ましくは少なくとも500 ppmの、より好ましくは少なくとも1,000 ppmの）ホウ素含有量とを持つべきである。部分的には1種または2種以上の無機リン化合物、たとえば亜リン酸 ( $H_3PO_3$ 、とき

には  $H_2(HP O_3)$  と記され、ときにはオルト亜リン酸またはホスホン酸と呼ばれる)、リン酸 ( $H_3PO_4$ 、ときにはオルトリン酸と呼ばれる)、次リン酸 ( $H_4P_2O_6$ )、メタホスホン酸 ( $HP O_3$ )、ピロリン酸 ( $H_4P_2O_7$ )、次亜リン酸 ( $H_3PO_2$ 、ときにはホスフィン酸と呼ばれる)、ピロ亜リン酸 ( $H_4P_2O_5$ )、ときにはピロホスホン酸と呼ばれる)、亜ホスフィン酸 ( $H_3PO$ )、トリポリリン酸 ( $H_5P_3O_{10}$ )、テトラポリリン酸 ( $H_6P_4O_{13}$ )、トリメタリン酸 ( $H_3P_3O_9$ )、三酸化リン、四酸化リンおよび五酸化リンが含まれる。部分または全硫黄類似体、たとえばホスホロテトラチオン酸 ( $H_3PS_4$ )、ホスホロモノチオン酸 ( $H_3PO_3S$ )、ホスホロジチオン酸 ( $H_3PO_2S_2$ )、ホスホロトリチオン酸 ( $H_3PO_2S_3$ )、セスキ硫化リン、七硫化リンおよび五硫化リン ( $P_2S_5$ 、ときには  $P_4S_{10}$  と呼ばれる) を使用し、また、部分的には1種または2種以上の水加水分解可能な有機リン化合物を使用して成分 a-3) を形成させる場合には、後者は、ホスホリル化およびホウ素化した分散剤中のリンの全含有量の少なくとも10%（好ましくは少なくとも50%、より好ましくは少なくとも75%）を与えるのに十分な量で使用するべきである。クランクケース潤滑剤の用途には、希釈されていない状態での成分 a-3) は好ましくは少なくとも3,000 ppmの（より好ましくは少なくとも5,000 ppmの、最も好ましくは少なくとも7,000 ppmの）リンと、少なくとも1,500 ppmの（より好ましくは少なくとも2,500 ppmの、最も好ましくは少なくとも3,500 ppmの）ホウ素とを含有する。

【0260】本発明記載の組成物における成分 a-3) としての使用に適したホスホリル化およびホウ素化した無灰分分散剤の製造を、以下の実施例 97 - 148 により説明するが、その全ての部および百分率は、これと異なる明確な特定がない限り、重量部および重量%である。

#### 【0261】実施例 97

260 部の市販のスクシニミド無灰分分散剤（ハイテック 644 分散剤）、100 部の 100 中性溶媒精製鉱物油希釈剤、26 部の亜リン酸水素ジブチル、3.5 部のトリトリアゾール、10 部のホウ酸および 8 部の水から混合物を形成させる。この混合物を 100℃ で 2 時間、全ての固体物質が溶解するまで加熱する。40 mmHgの真空を徐々に生成物に加えて水を除去し、この間に温度を 100℃ まで徐々に上昇させる。透明な溶液、すなわち組成物が得られるが、これは油に溶解し、成分 a-3) としての使用に適している。

#### 【0262】実施例 98

使用するスクシニミド無灰分分散剤が 1,100 の数平均分子量を有するポリブテンから誘導したものであることを除いて実施例 97 の手順を繰り返す。スクシニミド中のアルケニル基あたりのコハク酸基の平均数は約 1.2

である。

【0263】実施例 99

使用するスクシニミド無灰分分散剤が 2,100 の数平均分子量を有するポリブテンから誘導したものであることを除いて実施例 97 の手順を繰り返す。

【0264】実施例 100

上記のスクシニミド無灰分分散剤を等量のマンニヒポリアミン分散剤（アモコ9250 分散剤）で置き換えたことを除いて実施例 97 の手順を繰り返す。製造家により供給されたままのアモコ 9250 分散剤はホウ素化分散剤であると考えられているが、この場合には、この実施例で使用する手順からホウ酸および水を除いて成分 a-1) としての使用に適した他の物質を形成させ、既にホウ素化されている分散剤についてホスホリル化を実行することができる。

【0265】実施例 101

上記のスクシニミド無灰分分散剤を等量の市販のペンタエリトリールコハク酸エステル型の無灰分分散剤（ルブリゾール 936 分散剤）で置き換えたことを除いて実施例 97 の手順を繰り返す。実施例 100 の場合と同様に、製造家により供給されたままの初期の分散剤はホウ素化分散剤であると考えられている。この場合には、所望ならば分散剤をホスホリル化のみにかけて成分 a-3) としての使用に適した他の生成物を形成させることができる。

【0266】実施例 102

上記の亜リン酸水素ジブチルに替えて 16 部の亜リン酸トリメチルを使用することを除いて実施例 97 の手順を繰り返して、成分 a-3) としての使用に適した透明な、油溶性の組成物を得る。

【0267】実施例 103

上記の亜リン酸水素ジブチルを 16.3 部の亜リン酸 O-エチル-O, O-1, 2-エタンジイルで置き換えたことを除いて実施例 97 の手順を繰り返す。

【0268】実施例 104

熟工程にかかる初期の混合物からトルトリアゾールを省略したことを除いて実施例 97 ないし 103 の手順を繰り返す。

【0269】実施例 105

12,000 部の市販のホウ素化スクシニミド（ハイテック 648 分散剤）、90部の水および 584 部の二塩化トリフェニルメタンホスホニルの混合物を 100-110℃に 2 時間加熱し、この間、反応混合物を窒素で撹拌する。ついで、40mmHgの真空を徐々に適用して水を除去し、成分 a-3) としての使用に適した均一な液体組成物を形成させる。取り扱いの便利さのために、100 中性溶媒鉱物油を添加して、添加剤の油中 80 %溶液を形成させる。

【0270】実施例 106

260 部の市販のスクシニミド（ハイテック 644 分散剤）、3 部の水、13 部のリン酸トリブチルおよび 4 部

の亜リン酸の混合物を 100℃ に 2 時間加熱する。この生成物に 8 部のオルトホウ酸と 4 部の水とを添加し、得られる混合物を100℃ でさらに 2 時間加熱する。40 mmHg の真空を適用し、温度を 110℃まで徐々に上昇させる。得られる均一な液体組成物は成分 a-3) としての使用に適している。

【0271】実施例 107

260 部の市販のスクシニミド（ハイテック 644 分散剤）、8 部のオルトホウ酸および 4 部の水の混合物を 100℃ に 2 時間加熱する。ついで、この反応混合物に 16 部の亜リン酸水素ジブチルと 6 部の水性水酸化アンモニウム（3N）とを添加し、この混合物の温度をさらに 2 時間 100℃ に保つ。40 mmHg の真空を系に適用し、温度を 110℃ まで徐々に上昇させる。得られる均一な液体組成物は成分 a-3) としての使用に適している。

【0272】実施例 108

260 部の市販のコハク酸ペンタエリトリールエステル無灰分分散剤（ルブリゾール 936 分散剤）、6 部の水および 16 部のジクロロリン酸メチルの混合物を、100℃ に 2 時間加熱する。この生成物に 8 部のオルトホウ酸と 4 部の水とを添加し、得られる混合物を 100℃ でさらに 2 時間加熱する。ついで、この混合物を 100℃ で 1 時間、窒素で撹拌する。40 mmHg の真空を系に適用し、温度を 110℃ まで徐々に上昇させる。得られる均一な液体組成物は成分 a-3) としての使用に適している。

【0273】実施例 109

260 部の市販のコハク酸ペンタエリトリールエステル無灰分分散剤（ルブリゾール 936 分散剤）、8 部のオルトホウ酸および 6 部の水の混合物を 100℃に2 時間加熱する。ついで、この反応混合物に 19 部のリン酸メチルビス-(フェニル)、5 部のリン酸および 0.4 部の付加的な水を添加し、この混合物の温度をさらに 2 時間 100℃ に保つ。40mmHg の真空を系に適用し、温度を 130℃に徐々に上昇させて除去する。得られる均一な液体組成物は成分 a-3) としての使用に適している。

【0274】実施例 110

260 部の市販のマンニヒポリアミン分散剤（アモコ 9250 分散剤）8 部の水および 35 部のリン酸ジベンジルメチルと混合物を 100℃ に 2 時間加熱する。この生成物に 8 部のオルトホウ酸と 4 部の水とを添加し、得られる混合物を 100℃ でさらに 2 時間加熱する。40 mmHg の真空を系に適用し、温度を 130℃ に徐々に上昇させる。得られる均一な液体組成物は成分 a-3) としての使用に適している。

【0275】実施例 111

260 部の市販のマンニヒポリアミン分散剤（アモコ 9250 分散剤）、8 部のオルトホウ酸および 8 部の水の混合物を 100℃ に 2 時間加熱する。ついで、この反応混

合物に 8 部のオルトホウ酸、4 部の亜リン酸および付加的な 3 部の水を添加し、この混合物の温度をさらに 2 時間 100℃ に保つ。40 mmHg の真空を系に適用し、温度を 130℃ まで徐々に上昇させる。得られる均一な液体組成物は成分 a-3) としての使用に適している。

#### 【0276】実施例 112

(a) 1,000 部 (0.495 モル) のポリイソブテン ( $M_n=2020$ ;  $M_w=6049$ 、双方とも米国特許第 4,234,435 号の方法を用いて測定した) および 115 部 (1.17 モル) の無水マレイン酸の混合物を 110℃ に加熱する。この混合物を 184℃ に 6 時間加熱し、この間に 85 部 (1.2 モル) の気体塩素を表面下に添加する。184 - 189℃ で、さらに 59 部 (0.83 モル) の塩素を 4 時間かけて添加する。この反応混合物を、窒素パージしながら 186 - 190℃ で 26 時間加熱して揮発性部分を除去する。残留物は、大部分が無水ポリイソブテニルコハク酸アシル化剤である。

【0277】(b) 57 部 (1.38 当量) の、テトラエチレンペンタミンに近い全体的な組成を有する市販のエチレンポリアミン混合物を 1,067 部の鉱物油および 89 部 (1.38 当量) の (a) と同様にして製造した置換コハク酸アシル化剤に添加して混合物を製造し、この間、温度は 140 - 145℃ に維持する。ついで、この反応混合物を 3 時間かけて 155℃ に加熱し、窒素でブローして揮発性部分を除去する。この反応混合物を濾過して、大部分がポリイソブテニルスクシニミドよりなる所望の生成物の油溶液としての濾液を得る。

【0278】(c) 250 部の (b) と同様にして形成させたポリイソブテニルスクシニミド生成物の溶液、11 部のクロロリン酸ジブチル、5 部のリン酸、3.5 部のトルトリアゾール、8 部のホウ酸および 8 部の水から混合物を形成させる。この混合物を 100℃ で 4 時間、全ての固体物質が溶解するまで加熱する。40 mmHg の真空を徐々に生成物に加えて水を除去し、この間に温度を 100℃ まで徐々に上昇させる。透明な溶液、すなわち組成物が得られるが、これは油に溶解し、成分 a-3) としての使用に適している。

#### 【0279】実施例 113

上記の (c) の反応混合物からトルトリアゾールを省略したことを除いて実施例 112 の手順を繰り返す。

#### 【0280】実施例 114

上記のクロロリン酸ジブチルに替えて 9 部の亜リン酸水素ジブチルと亜リン酸二水素モノブチルとを使用することを除いて実施例 112 の手順を繰り返し、成分 a-3) としての使用に適した透明な、油溶性の組成物を得る。

#### 【0281】実施例 115

上記のクロロリン酸ジブチルを 11 部のオルトリン酸モノ-2-ナフチルで置き換えたことを除いて実施例 112 の

手順を繰り返す。

#### 【0282】実施例 116

(a) 1,000 部 (0.495 モル) のポリイソブテン ( $M_n=2020$ ;  $M_w=6049$ 、双方とも米国特許第 4,234,435 号の方法を用いて測定した) と 115 部 (1.17 モル) の無水マレイン酸との混合物を 110℃ に加熱する。この混合物を 184℃ に 6 時間加熱し、この間に 85 部 (1.2 モル) の気体塩素を表面下に添加する。184 - 189℃ で、さらに 59 部 (0.83 モル) の塩素を 4 時間かけて添加する。この反応混合物を、窒素パージしながら 186 - 190℃ で 26 時間加熱して揮発性部分を除去する。残留物は、大部分が無水ポリイソブテニルコハク酸アシル化剤である。

【0283】(b) 18.2 部 (0.433 当量) の、テトラエチレンペンタミンに近い全体的な組成を有する市販のエチレンポリアミン混合物を 392 部の鉱物油および 384 部 (0.52 当量) の (a) と同様にして製造した置換コハク酸アシル化剤に添加して混合物を製造し、この間、温度は 140℃ に維持する。ついで、この反応混合物を 1.8 時間かけて 150℃ に加熱し、窒素でブローして揮発性部分を除去する。この反応混合物を濾過して、大部分がポリイソブテニルスクシニミドよりなる所望の生成物の油溶液としての濾液を得る。

【0284】(c) 250 部の (b) と同様にして形成させたポリイソブテニルスクシニミド生成物の溶液、18 部のリン酸フェニルジメチル、3.5 部のトルトリアゾール、8 部のホウ酸および 8 部の水から混合物を形成させる。この混合物を 100℃ で 3 時間加熱する。40 mmHg の真空を徐々に生成物に加えて水を除去し、この間に温度を 130℃ まで徐々に上昇させる。透明な溶液、すなわち組成物が得られるが、これは油に溶解し、成分 a-3) としての使用に適している。

#### 【0285】実施例 117

上記の (c) の反応混合物からトルトリアゾールを省略したことを除いて実施例 116 の手順を繰り返す。

#### 【0286】実施例 118

上記のリン酸フェニルジメチルに替えて 15 部の亜リン酸トリメチルを使用することを除いて実施例 116 の手順を繰り返し、成分 a-3) としての使用に適した透明な、油溶性の組成物を得る。

#### 【0287】実施例 119

上記のリン酸フェニルジメチルを 36 部の四塩化 4-ジメチルアミノフェニルリンで置き換え、(c) の加熱混合物を窒素で 3 時間掃引することを除いて実施例 116 の手順を繰り返す。

#### 【0288】実施例 120

(a) 1,000 部 (0.495 モル) のポリイソブテン ( $M_n=2020$ ;  $M_w=6049$ 、双方とも米国特許第 4,234,435 号の方法を用いて測定した) と 115 部 (1.17 モル) の無水マレイン酸との混合物を 110℃ に加熱する。この

61

混合物を184℃に6時間加熱し、この間に 85 部 (1.2 モル) の気体塩素を表面下に添加する。184- 189℃ で、さらに 59 部 (0.83 モル) の塩素を 4 時間かけて添加する。この反応混合物を、窒素バージしながら 186 - 190℃ で 26 時間加熱して揮発性部分を除去する。残留物は、大部分が無水ポリイソブテニルコハク酸アシル化剤である。

【0289】(b) 334 部 (0.52 当量) の (a) と同様に製造したポリイソブテン置換コハク酸アシル化剤、548 部の鉱物油、30 部 (0.88 当量) のペンタエリトリオールおよび 8.6 部 (0.0057 当量) のポリグリコール 112-2 解乳化剤の混合物を 150℃ で 2.5 時間加熱する。この反応混合物を 5 時間かけて 210℃ に加熱し、さらに 3.2 時間 210℃ に保つ。この反応混合物を 190℃ に冷却し、8.5 部 (0.2 当量) の、テトラエチレンペンタミンに近い全体としての組成を有するエチレンポリアミンの市販の混合物を添加する。この反応混合物を窒素ブローしながら 205℃ に 3 時間加熱して揮発性部分を除去し、ついで濾過して所望の無灰分分散剤生成物の油溶液としての濾液を得る。

【0290】(c) (b) と同様に形成させた 300 部の無灰分分散剤生成物溶液、37 部の亜リン酸水素ビス-(2-エチルヘキシル)、3.5 部のトルトリアゾール、8部のホウ酸および 8 部の水から混合物を形成させる。この混合物を 100℃ で 2時間、全ての固体物質が溶解するまで加熱する。40 mmHg の真空を徐々に生成物に加えて水を除去し、この間に温度を 130℃ まで徐々に上昇させる。透明な溶液、すなわち組成物が得られるが、これは油に溶解し、成分 a-3) としての使用に適している。

#### 【0291】実施例 121

上記の (c) の反応混合物からトルトリアゾールを省略したことを除いて実施例 120 の手順を繰り返す。

#### 【0292】実施例 122

上記の亜リン酸水素ビス-(2-エチルヘキシル) に替えて 26 部の亜リン酸水素ジブチルを使用することを除いて実施例 120 の手順を繰り返し、成分 a-3) としての使用に適した透明な、油溶性の組成物を得る。

#### 【0293】実施例 123

上記の亜リン酸水素ビス-(2-エチルヘキシル) を 15 部の亜リン酸トリメチルで置き換えたことを除いて実施例 120 の手順を繰り返す。

#### 【0294】実施例 124

(a) 1,000 部 (0.495 モル) のポリイソブテン ( $M_n=2020$ ;  $M_w=6049$ 、双方とも米国特許第 4,234,435 号の方法を用いて測定した) と 115 部 (1.17モル) の無水マレイン酸との混合物を 110℃ に加熱する。この混合物を184℃に6時間加熱し、この間に 85 部 (1.2 モル) の気体塩素を表面下に添加する。184- 189℃ で、さらに 59 部 (0.83 モル) の塩素を 4 時間かけて添加

62

する。この反応混合物を、窒素バージしながら 186 - 190℃ で 26 時間加熱して揮発性部分を除去する。残留物は、大部分が無水ポリイソブテニルコハク酸アシル化剤である。

【0295】(b) 3225 部 (5.0 当量) の (a) と同様に製造したポリイソブテン置換コハク酸アシル化剤、289 部 (8.5 当量) のペンタエリトリオールおよび5204 部の鉱物油の混合物を 225 - 235℃ で 5.5 時間加熱する。この反応混合物を 130℃ で濾過して所望の無灰分分散剤生成物の油溶液を得る。

【0296】(c) (b) と同様に形成させた 300 部の無灰分分散剤生成物溶液、27 部のクロロリン酸ジブチル、3.5 部のトルトリアゾール、8 部のホウ酸および 8 部の水から混合物を形成させる。この混合物を 100℃ で 2 時間、全ての固体物質が溶解するまで加熱する。40 mmHg の真空を徐々に生成物に加えて水を除去し、この間に温度を 100℃ まで徐々に上昇させる。透明な溶液、すなわち組成物が得られるが、これは油に溶解し、成分 a-1) としての使用に適している。

#### 【0297】実施例 125

上記の (c) の反応混合物からトルトリアゾールを省略したことを除いて実施例 124 の手順を繰り返す。

#### 【0298】実施例 126

上記のクロロリン酸ジブチルに替えて 8 部のジクロロリン酸エチルと 4 部の亜リン酸とを使用することを除いて実施例 124 の手順を繰り返し、成分 a-3) としての使用に適した透明な、油溶性の組成物を得る。

#### 【0299】実施例 31

上記のクロロリン酸ジブチル を 10 部の亜リン酸水素ジブチルで置き換えたことを除いて実施例 124 の手順を繰り返す。

#### 【0300】実施例 128

(a) 1,000 部 (0.495 モル) のポリイソブテン ( $M_n=2020$ ;  $M_w=6049$ 、双方とも米国特許第 4,234,435 号の方法を用いて測定した) と 115 部 (1.17モル) の無水マレイン酸との混合物を 110℃ に加熱する。この混合物を184℃に6時間加熱し、この間に 85 部 (1.2 モル) の気体塩素を表面下に添加する。184- 189℃ で、さらに 59 部 (0.83 モル) の塩素を 4 時間かけて添加する。この反応混合物を、窒素バージしながら 186 - 190℃ で 26 時間加熱して揮発性部分を除去する。残留物は、大部分が無水ポリイソブテニルコハク酸アシル化剤である。

【0301】(b) 322 部 (0.5 当量) の (a) と同様に製造したポリイソブテン置換コハク酸アシル化剤、68 部 (2.0 当量) のペンタエリトリオールおよび 508部の鉱物油の混合物を 204 - 227℃ で 5 時間加熱する。この反応混合物を162℃に冷却し、5.3 部 (0.13 当量) の、テトラエチレンペンタミンのものに近い全体としての組成を有する市販のエチレンポリアミンの混合



物を添加する。この反応混合物を 162 - 163℃ で 1 時間加熱し、130℃ で濾過する。濾液は所望の無灰分分散剤生成物の油溶液である。

【0302】(c) (b)と同様にして形成させた 350 部の無灰分分散剤生成物溶液、16部の亜リン酸水素ジエチル、3.5 部のトルトリアゾール、8 部のホウ酸および6部の水から混合物を形成させる。この混合物を 100℃ で 2 時間、全ての固体物質が溶解するまで加熱する。40 mmHg の真空を徐々に生成物に加えて水を除去し、この間に温度を 100℃ まで徐々に上昇させる。透明な溶液、すなわち組成物が得られ、これは油に溶解し、成分 a-3) としての使用に適している。

#### 【0303】実施例 129

上記の(c)の反応混合物からトルトリアゾールを省略したことを除いて実施例 128 の手順を繰り返す。

#### 【0304】実施例 130

上記の亜リン酸水素ジブチルに替えて 20 部のクロロリン酸ジエチルを使用することを除いて実施例 128 の手順を繰り返し、成分 a-3) としての使用に適した透明な、油溶性の組成物を得る。

#### 【0305】実施例 131

上記の亜リン酸水素ジエチルを 12 部のリン酸エチルジブチルと 4 部の亜リン酸とで置き換えたことを除いて実施例 128 の手順を繰り返す。

#### 【0306】実施例 132

(a) 510 部 (0.28 モル) のポリイソブテン ( $M_n = 1845$ ;  $M_w = 5325$ 、双方とも米国特許第 4,234,435 号の方法を用いて測定した) と 59 部 (0.59 モル) の無水マレイン酸との混合物を 110℃ に加熱する。この混合物を 190℃ に 7 時間加熱し、この間に 43 部 (0.6 モル) の気体塩素を表面下に添加する。190 - 192℃ で、さらに 11 部 (0.16 モル) の塩素を 3.5 時間かけて添加する。この反応混合物を、窒素ブローしながら 190 - 193℃ で 10 時間加熱して揮発性部分を除去する。残留物は、大部分が無水ポリイソブテニルコハク酸アシル化剤である。

【0307】(b) 334 部 (0.52 当量) の (a) と同様にして製造したポリイソブテン置換コハク酸アシル化剤、548 部の鉱物油、30 部 (0.88 当量) のペンタエリトリオールおよび 8.6 部 (0.0057 当量) のポリグリコール 112-2 解乳化剤の混合物を 150℃ に 2.5 時間加熱する。ついで、この反応混合物を 5 時間かけて 210℃ に加熱し、ついで、さらに 3.2 時間 210℃ に保つ。この反応混合物を 190℃ に冷却し、8.5 部 (0.2 当量) の、テトラエチレンペンタミンに近い全体的な組成を有する市販のエチレンポリアミン混合物を添加する。この反応混合物を窒素ブローしながら 205℃ で 3 時間加熱して揮発性成分を除去し、ついで濾過して、所望の無灰分分散剤生成物の油溶液を得る。

【0308】(c) (b)と同様にして形成させた 2

60 部の無灰分分散剤生成物の溶液、20 部のジクロロリン酸エチル、3.5 部のトルトリアゾール、8 部のホウ酸および 8 部の水から混合物を形成させる。この混合物を 100℃ で 2 時間、全ての固体物質が溶解するまで加熱する。40 mmHg の真空を徐々に生成物に加えて水を除去し、この間に温度を 100℃ まで徐々に上昇させる。透明な溶液、すなわち組成物が得られるが、これは油に溶解し、成分 a-3) としての使用に適している。

#### 【0309】実施例 133

10 (c) の反応混合物からトルトリアゾールを省略したことを除いて実施例 132 の手順を繰り返す。

#### 【0310】実施例 134

上記のジクロロリン酸エチルに替えて 23 部のジクロロリン酸ブチルンを使用することを除いて実施例 132 の手順を繰り返し、成分 a-3) としての使用に適した透明な、油溶性の組成物を得る。

#### 【0311】実施例 135

上記の亜リン酸水素モノブチルモノ-2-エチルヘキシルに替えて 30 部のジクロロリン酸エチルを使用することを除いて実施例 132 の手順を繰り返す。

#### 【0312】実施例 136

(a) 510 部 (0.28 モル) のポリイソブテン ( $M_n = 1845$ ;  $M_w = 5325$ 、双方とも米国特許第 4,234,435 号の方法を用いて測定した) と 59 部 (0.59 モル) の無水マレイン酸との混合物を 110℃ に加熱する。この混合物を 190℃ に 7 時間加熱し、この間に 43 部 (0.6 モル) の気体塩素を表面下に添加する。190 - 192℃ で、さらに 11 部 (0.16 モル) の塩素を 3.5 時間かけて添加する。この反応混合物を、窒素ブローしながら 190 - 193℃ で 10 時間加熱して揮発性部分を除去する。残留物は、大部分が無水ポリイソブテニルコハク酸アシル化剤である。

【0313】(b) 10.2 部 (0.25 当量) の、テトラエチレンペンタミンに近い全体としての組成を有する市販のエチレンポリアミン混合物を 113 部の鉱物油および 161 部 (0.25 当量) の (a) と同様にして製造した置換コハク酸アシル化剤に添加し、この間、温度を 138℃ に維持して混合物を製造する。この反応混合物を 2 時間かけて 150℃ に加熱し、窒素ブローして揮発性成分を除去する。この反応混合物を濾過して所望の無灰分分散剤生成物の油溶液としての濾液を得る。

(c) 125 部の (b) と同様にして形成させたポリイソブテニルスクシニミド、9 部のリン酸モノベンジルおよび 4 部の亜リン酸、3.5 部のトルトリアゾール、8 部のホウ酸および 6 部の水から混合物を形成させる。この混合物を 100℃ で 2 時間、全ての固体物質が溶解するまで加熱する。40 mmHg の真空を徐々に生成物に加えて水を除去し、この間に温度を 100℃ まで徐々に上昇させる。透明な溶液、すなわち組成物が得られるが、これは油に溶解し、成分 a-3) としての使用に適してい

る。

【0314】実施例 137

上記の(c)の反応混合物からトルトリアゾールを省略したことを除いて実施例 136 の手順を繰り返す。

【0315】実施例 138

上記のリン酸モノベンジルに替えて 14 部のリン酸ジベンジルを使用することを除いて実施例 136 の手順を繰り返し、成分 a-3) としての使用に適した透明な、油溶性の組成物を得る。

【0316】実施例 139

上記の亜リン酸モノベンジルを 17 部のリン酸モノフェニルジベンジルで置き換えたことを除いて実施例 136 の手順を繰り返す。

【0317】実施例 140

窒素雰囲気下で反応器に 67.98 部の、テトラエチレンペンタミンに近い全体としての組成を有する市販のポリエチレンポリアミン混合物のポリイソブチルスクシニミド(約 900 の数平均分子量を有するポリイソブテンから誘導したポリイソブチル基;アルキル基あたり約 1.15 のコハク酸基の比を有するスクシニミド生成物)と 26.14 部の 100 中性溶媒精製鉱物油とを装入する。得られる溶液の温度を 100 - 105℃ に上昇させたのちに、2.09 部のホウ酸と 4.6 部の亜リン酸水素ジブチルとを、続いて 0.92 部のトルトリアゾール(コブラテック TT-100)を、ついで 3 部の水を反応器に導入する。得られる混合物を 100 - 105℃ で 2 時間加熱し、ついで、40 mmHg の真空を適用しながら温度を 115℃ まで徐々に上昇させる。揮発性成分の除去を 90 分間、120℃/40 mmHg に達するまで継続する。ついで、この系に乾燥窒素流を適用して生成物の混合物を冷却する。生成物の混合物は、本発明記載の組成物中の成分 a-3) としての使用に適している。

【0318】実施例 141

上記の反応混合物からトルトリアゾールを省略したことを除いて実施例 44 の手順を繰り返す。

【0319】実施例 142

(a) 322 部の実施例 136 (a) と同様にして製造したポリイソブテン置換コハク酸アシル化剤、68 部のペンタエリトリールおよび 508 部の鉱物油の混合物を 204 - 227℃ で 5 時間加熱する。この反応混合物を 162 - 163℃ で 1 時間加熱し、ついで 130℃ に冷却して濾過する。濾液は所望の生成物の油溶液である。

【0320】(b) (a) と同様にして形成させた 275 部の生成物の溶液、20 部の亜リン酸水素ジブチル、3.5 部のトルトリアゾール、8 部のホウ酸および 8 部の水から混合物を形成させる。この混合物を 100℃ で 2 時間、全ての固体物質が溶解するまで加熱する。40 m

mmHg の真空を徐々に生成物に加えて水を除去し、この間に温度を 100℃ まで徐々に上昇させる。透明な溶液、すなわち組成物が得られるが、これは油に溶解し、成分 a-3) としての使用に適している。

【0321】実施例 143

それぞれの場合に化学的に等当量のホウ酸トリメチルでホウ酸を置き換え、ホウ酸とともに使用した水を省略したことを除いて実施例 97 ないし 104 の手順を繰り返す。

10 【0322】実施例 144

それぞれの場合に、ホウ素化剤がホウ酸に替えて化学的に等当量のホウ酸トリメチルよりなるものであり、ホウ酸とともに使用した水を省略し、ホスホリル化剤が化学的に等当量の亜リン酸と亜リン酸水素ジブチルとの等モル混合物よりなるものであることを除いて、実施例 1 ないし 5、および 10 ないし 15 の手順を繰り返す。

【0323】実施例 145

(a) 120 部の、約 1,300 の数平均を有し、約 2.8 重量%の塩素を含有する塩素化ポリイソブチレンに、21.7 部のペンタエチレンヘキサミンおよび 5.6 部の炭酸ナトリウムを添加する。この反応混合物を約 205℃ に加熱し、この温度に約 5 時間維持する。この反応混合物に窒素流を通過させて、反応で生成した水を除去する。この反応混合物を 60 部の軽質鉱物油およびヘキサンで希釈し、濾過し、メタノールで抽出して過剰のペンタエチレンヘキサミンを除去する。この混合物を適当な真空下で 120℃ に加熱してヘキサンを除去する。このヘキサンは適当な真空下で 120℃ に加熱して生成物から除去する。この生成物は約 1.0 ないし 1.5 重量%の窒素含有量を有するべきである。

【0324】(b) 80 部の、(a) と同様にして形成させ、希釈した反応生成物、20 部の 100 中性溶媒精製鉱物油希釈剤、5.0 部の亜リン酸水素ジブチル、4.6 部のホウ酸および 3.0 部の水から混合物を形成させる。得られる混合物を 100-105℃ で 2 時間加熱し、ついで、40 mmHg の真空を適用しながら温度を 115℃ まで徐々に上昇させる。揮発性成分の除去を 90 分間、120℃/40 mmHg に達するまで継続する。ついで系に乾燥窒素流を適用して生成物の混合物を冷却する。この生成物の混合物は本発明記載の組成物中の成分 a-3) としての使用に適している。

【0325】(c) 2 部の粉末無水ホウ酸を、90℃ に加熱した (a) と同様にして形成させた反応生成物の 50 重量%の鉱物油溶液 80 部に、攪拌しながら添加する。ついで、この混合物の温度を 150℃ に上昇させ、この温度に 4 時間維持し、その間に頂部の反応で生成した水を集める。ついで、この混合物を濾過し、10部の 100 中性溶媒精製鉱物油希釈剤、3.6 部の亜リン酸水素ジブチルおよび 3.0 部の水と混合する。得られる混合物を 100 - 105℃ で 2 時間加熱し、ついで 40mmHg の真

空を適用しながら温度を 115℃ まで徐々に上昇させる。揮発性成分の除去を 90 分間、120℃/40 mmHg に達するまで継続する。ついで、系に乾燥窒素流を適用して生成物の混合物を冷却する。この生成物の反応混合物は成分 a-3) としての使用に適している。

#### 【0326】実施例 146

(a) 220 部の p-ノニルフェノールと 465 部のジエチレントリアミンとを反応器に入れる。この混合物を 80℃ に加熱し、152 部の 37 %ホルマリンを約 30 分間かけて滴々添加する。ついで、この混合物を 125℃ に数時間、水の発生が止むまで加熱する。得られる生成物は約 16 - 20 %の窒素を含有しているべきである。

【0327】(b) 202 部のスチレン-無水マレイン酸樹脂 (600 - 700 の範囲の数平均分子量と 1:1 のスチレン対無水マレイン酸モル比とを有するもの)、20 2.5 部のオクタデシルアミンおよび 472 部の、100° F において 150 SUS の粘性を有する 95 VI 潤滑油を反応器に入れる。この混合物を 225℃ に数時間加熱する。この混合物に、85 部の (a) と同様にして形成させた生成物を、約 30 分間かけて滴々添加する。得られる混合物を 210 - 230℃ に 6 時間加熱し、この間に、反応中に生成した水を集める。このようにして形成させた重合体生成物は約 2.1 重量%の窒素含有量を有するべきである。

【0328】(c) 200 部の (b) と同様にして製造した塩基性窒素重合体と 50部の100中性溶媒精製鉱物油とを反応器に装入する。得られる混合物の温度を 100-105℃ に上昇させたのち、5.7 部のホウ酸、35 部の亜リン酸水素ジブチルおよび 8部の水を添加する。得られる混合物を 100 - 105℃ で 2 時間加熱し、ついで、40 mmHg の真空を適用しながら温度を 115℃ まで徐々に上昇させる。揮発性成分の除去を 90 分間、120℃/40 mmHg に達するまで継続する。ついで、系に乾燥窒素流を適用して生成物の混合物を冷却する。この生成物の混合物は本発明記載の組成物中の成分 a-3) としての使用に適している。

#### 【0329】実施例 147

上記の亜リン酸水素ジエチルを 10 部の亜リン酸水素ジメチルで置き換えたことを除いて実施例 128 を繰り返す。

#### 【0330】実施例 148

上記の亜リン酸水素ジエチルを 5 部の亜リン酸水素ジメチルと 4 部の亜リン酸とで置き換えたことを除いて実施例 128 を繰り返す。

【0331】成分 a-4) の製造：成分 a-4) のホスホリル化された無灰分分散剤を製造する典型的な方法には、1 種または 2 種以上の上記の型の無灰分分散剤を少なくとも 1 種の水加水分解可能な有機リン化合物および水と、液体リン含有組成物が得られる条件下で加熱する方法が含まれる。

【0332】使用する水加水分解可能な有機リン化合物および使用する諸条件は、この方法ではホウ素化合物を使用しないことを除いて、成分 a-3) との関連で上に記述したものと同様である。

【0333】本発明記載の組成物に成分 a-4) として使用するホスホリル化した分散剤は、その希釈されていない形状において通常は、重量基準で少なくとも 5,000 ppm (好ましくは少なくとも 6,000 ppm、より好ましくは少なくとも 7,000 ppm) のリン含有量を有する。

【0334】本発明記載の組成物における成分 a-4) としての使用に適したホスホリル化した無灰分分散剤の製造を、以下の実施例 149 - 198 により説明するが、その全ての部および百分率は、これと異なる明確な特定がない限り、重量部および重量%である。

#### 【0335】実施例 149

260 部のポリイソブチニルスクシニミド無灰分分散剤 (約 950 の数平均分子量を有するポリブテンとテトラエチレンペンタミンに近い平均全体分子量を有するポリエチレンポリアミンとから誘導したもの)、100 部の 100 中性溶媒精製鉱物油希釈剤、26 部の亜リン酸水素ジブチル、3.5 部のトルトリアゾールおよび 8 部の水から混合物を形成させる。この混合物を 100℃ で 2 時間、全ての固体物質が溶解するまで加熱する。40 mmHg の真空を徐々に生成物に加えて水を除去し、この間に温度を 100℃ まで徐々に上昇させる。透明な溶液、すなわち組成物が得られるが、これは油に溶解し、成分 a-4) としての使用に適している。

#### 【0336】実施例 150

使用するスクシニミド無灰分分散剤が 1,100 の数平均分子量を有するポリブテンから誘導したものであることを除いて実施例 149 の手順を繰り返す。スクシニミド中のアルケニル基あたりのコハク酸基の平均数は約 1.2 である。

#### 【0337】実施例 151

使用するスクシニミド無灰分分散剤が 2,100 の数平均分子量を有するポリブテンから誘導したものであることを除いて実施例 149 の手順を繰り返す。

#### 【0338】実施例 152

上記のスクシニミド無灰分分散剤を等量の、テトラエチレンペンタミン、ポリイソブチニルフェノール (約 1710 の数平均分子量を有するポリイソブテンとホルマリンとから製造したもの) から製造した無ホウ素マンニヒポリアミン分散剤で置き換えたことを除いて実施例 149 の手順を繰り返す。

#### 【0339】実施例 153

上記のスクシニミド無灰分分散剤を等量のペンタエリトリールコハク酸エステル型の無灰分分散剤で置き換えたことを除いて実施例 149 の手順を繰り返す。

#### 実施例 154

上記の亜リン酸水素ジブチルに替えて 16 部の亜リン酸

トリメチルを使用することを除いて実施例 149 の手順を繰り返し、成分 a-4) としての使用に適した透明な、油溶性の組成物を得る。

#### 【0340】実施例 155

上記の亜リン酸水素ジブチルを 16.3 部の亜リン酸 O-エチル-O, O-1, 2-エタンジイルで置き換えたことを除いて実施例 149 の手順を繰り返す。

#### 【0341】実施例 156

熱工程にかける初期の混合物からトルトリアゾールを省略したことを除いて実施例 149 ないし 155 の手順を繰り返す。

#### 【0342】実施例 157

12,000 部の市販の無ホウ素スクシニミド (ハイテック 644 分散剤)、90部の水および 584 部の二塩化トリフェニルメタンホスホニルの混合物を 100-110℃に 6 時間加熱し、この間、反応混合物を窒素で掃引する。ついで、40mmHgの真空を徐々に適用して水を除去し、成分 a-4) としての使用に適した均一な液体組成物を形成させる。取り扱いの便利さのために、100 中性溶媒鉱物油を添加して、添加剤の油中 80 % 溶液を形成させる。

#### 【0343】実施例 158

260 部の市販のスクシニミド (ハイテック 644 分散剤)、3 部の水、13 部のリン酸トリブチルおよび 4 部の亜リン酸の混合物を 100℃ に 2 時間加熱する。40 mm Hg の真空を適用し、温度を 110℃ まで徐々に上昇させる。得られる均一な液体組成物は成分 a-4) としての使用に適している。

#### 【0344】実施例 159

260 部のポリイソブテニルスクシニミド無灰分分散剤 (約 1,100 の数平均分子量を有するポリブテンとテトラエチレンペンタミンに近い平均全体分子量を有するポリエチレンポリアミンとから誘導したもの)、4 部の水、16 部の亜リン酸水素ジブチルおよび 6 部の水性水酸化アンモニウム (3N) の混合物を 100℃ で 2 時間加熱する。40 mmHg の真空を系に適用し、温度を 110℃ まで徐々に上昇させる。得られる均一な液体組成物は成分 a-4) としての使用に適している。

#### 【0345】実施例 160

260 部のコハク酸ペンタエリトリールエステル無灰分分散剤、6 部の水および 16 部のジクロロリン酸メチルの混合物を 100℃ に 2 時間加熱する。この混合物を 100℃ で 1 時間、窒素で掃引する。40 mmHg の真空を系に適用し、温度を 110℃ まで徐々に上昇させる。得られる均一な液体組成物は成分 a-4) としての使用に適している。

#### 【0346】実施例 161

260 部のコハク酸ペンタエリトリールエステル無灰分分散剤、6 部の、19部のリン酸メチルビス-(フェニル) および 5 部のリン酸の混合物を 100℃ の温度で 2 時間加熱する。40mmHg の真空を系に適用し、温度を 130

℃ に徐々に上昇させる。得られる均一な液体組成物は成分 a-4) としての使用に適している。

#### 実施例 162

260 部のマンニヒポリアミン分散剤、8 部の水および 35 部のリン酸ジベンジルメチルと混合物を 100℃ に 2 時間加熱する。40 mmHg の真空を系に適用し、温度を 130℃ に徐々に上昇させる。得られる均一な液体組成物は成分 a-4) としての使用に適している。

#### 【0347】実施例 163

260 部のマンニヒポリアミン分散剤、9 部のリン酸モノフェニル、4 部の亜リン酸および 7 部の水の混合物を 100℃ に 2 時間加熱する。40 mmHg の真空を系に適用し、温度を 130℃ まで徐々に上昇させる。得られる均一な液体組成物は成分 a-4) としての使用に適している。

#### 【0348】実施例 164

46.8 部の実施例 158 と同様にして形成させたホスホリル化分散剤と、23.4部の市販のホウ素化スクシニミド無灰分分散剤 (ハイテック 648 分散剤) との混合物を形成させる。得られる均一な液体組成物は、本発明の実施における使用に適している。得られる混合物の一部を 100℃ に 2 時間加熱することができ、得られる均一な組成物も、本発明の実施における成分 a-4) としての使用に適している。

#### 【0349】実施例 165

(a) 1,000 部 (0.495 モル) のポリイソブテン ( $M_n=2020$ ;  $M_w=6049$ 、双方とも米国特許第 4,234,435 号の方法を用いて測定した) および 115 部 (1.17 モル) の無水マレイン酸の混合物を 110℃ に加熱する。この混合物を 184℃ に 6 時間加熱し、この間に 85 部 (1.2 モル) の気体塩素を表面下に添加する。184 - 189℃ で、さらに 59 部 (0.83 モル) の塩素を 4 時間かけて添加する。この反応混合物を、窒素バージしながら 186 - 190℃ で 26 時間加熱して揮発性部分を除去する。残留物は、大部分が無水ポリイソブテニルコハク酸アシル化剤である。

【0350】(b) 57 部 (1.38 当量) の、テトラエチレンペンタミンに近い全体的な組成を有する市販のエチレンポリアミン混合物を 1,067 部の鉱物油および 893 部 (1.38 当量) の (a) と同様にして製造した置換コハク酸アシル化剤に添加して混合物を製造し、この間、温度は 140 - 145℃ に維持する。ついで、この反応混合物を 3 時間かけて 155℃ に加熱し、窒素でブローして揮発性部分を除去する。この反応混合物を濾過して、大部分がポリイソブテニルスクシニミドよりなる所望の生成物の油溶液としての濾液を得る。

【0351】(c) 250 部の (b) と同様にして形成させたポリイソブテニルスクシニミド生成物の溶液、11 部のクロロリン酸ジブチル、5 部のリン酸、3.5 部のトルトリアゾールおよび 8 部の水から混合物を形成さ

せる。この混合物を 100℃ で4 時間、全ての固体物質が溶解するまで加熱する。40 mmHg の真空を徐々に生成物に加えて水を除去し、この間に温度を 100℃ まで徐々に上昇させる。透明な溶液、すなわち組成物が得られるが、これは油に溶解し、成分 a-4) としての使用に適している。

#### 【0352】実施例 166

上記の (c) の反応混合物からトルトリアゾールを省略したことを除いて実施例 165 の手順を繰り返す。

#### 【0353】実施例 167

上記のクロロリン酸ジブチルに替えて 9 部の亜リン酸水素ジブチルと亜リン酸二水素モノブチルとの等モル混合物を使用することを除いて実施例 165 の手順を繰り返す、成分 a-4) としての使用に適した透明な、油溶性の組成物を得る。

#### 【0354】実施例 168

上記のクロロリン酸ジブチルを 11 部のオルトリン酸モノ-2-ナフチルで置き換えたことを除いて実施例 165 の手順を繰り返す。

#### 【0355】実施例 169

(a) 1,000 部 (0.495 モル) のポリイソブテン (M<sub>n</sub>=2020; M<sub>w</sub>=6049、双方とも米国特許第 4,234,435 号の方法を用いて測定した) と 115 部 (1.17モル) の無水マレイン酸との混合物を 110℃ に加熱する。この混合物を 184℃ に 6時間加熱し、この間に 85 部 (1.2 モル) の気体塩素を表面下に添加する。184- 189℃ で、さらに 59 部 (0.83 モル) の塩素を 4 時間かけて添加する。この反応混合物を、窒素バージしながら 186 - 190℃ で 26 時間加熱して揮発性部分を除去する。残留物は、大部分が無水ポリイソブテニルコハク酸アシル化剤である。

【0356】(b) 18.2 部 (0.433 当量) の、テトラエチレンペンタミンに近い全体的な組成を有する市販のエチレンポリアミン混合物を 392 部の鉱物油および 384部 (0.52 当量) の (a) と同様に製造した置換コハク酸アシル化剤に添加して混合物を製造し、この間、温度は 140℃ に維持する。ついで、この反応混合物を 1.8 時間かけて 150℃ に加熱し、窒素でブローして揮発性部分を除去する。この反応混合物を濾過して、大部分がポリイソブテニルスクシニミドよりなる所望の生成物の油溶液としての濾液を得る。

【0357】(c) 250 部の (b) と同様に形成させたポリイソブテニルスクシニミド生成物の溶液、18 部のリン酸フェニルジメチル、3.5 部のトルトリアゾールおよび 8 部の水から混合物を形成させる。この混合物を 100℃ で3 時間加熱する。40 mmHg の真空を徐々に生成物に加えて水を除去し、この間に温度を 130℃ まで徐々に上昇させる。透明な溶液、すなわち組成物が得られるが、これは油に溶解し、成分 a-4) としての使用に適している。

#### 【0358】実施例 170

上記のリン酸フェニルジメチルに替えて 15 部の亜リン酸トリメチルを使用することを除いて実施例 169 の手順を繰り返し、成分 a-4) としての使用に適した透明な、油溶性の組成物を得る。

#### 【0359】実施例 171

上記のリン酸フェニルジメチルを 36 部の四塩化 4-ジメチルアミノフェニルリンで置き換え、(c) の加熱混合物を窒素で 3 時間掃引することを除いて実施例 169 の手順を繰り返す。

#### 【0360】実施例 172

(a) 1,000 部 (0.495 モル) のポリイソブテン (M<sub>n</sub>=2020; M<sub>w</sub>=6049、双方とも米国特許第 4,234,435 号の方法を用いて測定した) と 115 部 (1.17モル) の無水マレイン酸との混合物を 110℃ に加熱する。この混合物を 184℃ に6時間加熱し、この間に 85 部 (1.2 モル) の気体塩素を表面下に添加する。184- 189℃ で、さらに 59 部 (0.83 モル) の塩素を 4 時間かけて添加する。この反応混合物を、窒素バージしながら 186 - 190℃ で 26 時間加熱して揮発性部分を除去する。残留物は、大部分が無水ポリイソブテニルコハク酸アシル化剤である。

【0361】(b) 334 部 (0.52 当量) の (a) と同様に製造したポリイソブテン置換コハク酸アシル化剤、548 部の鉱物油、30 部 (0.88 当量) のペンタエリトリトールおよび 8.6 部 (0.0057 当量) のポリグリコール 112-2 解乳化剤の混合物を 150℃ で 2.5 時間加熱する。この反応混合物を 5 時間かけて 210℃ に加熱し、ついで、さらに 3.2 時間 210℃ に保つ。この反応混合物を 190℃ に冷却し、8.5 部 (0.2 当量) の、テトラエチレンペンタミンに近い全体としての組成を有するエチレンポリアミンの市販の混合物を添加する。この反応混合物を窒素ブローしながら 205℃ に 3 時間加熱して揮発性部分を除去し、ついで濾過して所望の無灰分散剤生成物の油溶液としての濾液を得る。

【0362】(c) (b) と同様に形成させた 300部の無灰分散剤生成物溶液、37部の亜リン酸水素ビス-(2-エチルヘキシル)、3.5 部のトルトリアゾール、および 8 部の水から混合物を形成させる。この混合物を 100℃ で 2 時間、全ての固体物質が溶解するまで加熱する。40 mmHg の真空を徐々に生成物に加えて水を除去し、この間に温度を 130℃ まで徐々に上昇させる。透明な溶液、すなわち組成物が得られるが、これは油に溶解し、成分 a-4) としての使用に適している。

#### 【0363】実施例 173

上記の (c) の反応混合物からトルトリアゾールを省略したことを除いて実施例 172 の手順を繰り返す。

#### 【0364】実施例 174

上記の亜リン酸水素ビス-(2-エチルヘキシル) に替えて 26 部の亜リン酸水素ジブチルを使用することを除いて

実施例 172 の手順を繰り返し、成分 a-4) としての使用に適した透明な、油性の組成物を得る。

【0365】実施例 175

上記の亜リン酸水素ビス-(2-エチルヘキシル) を 15 部の亜リン酸トリメチルで置き換えたことを除いて実施例 172 の手順を繰り返す。

【0366】実施例 176

(a) 1,000 部 (0.495 モル) のポリイソブテン ( $M_n=2020$ ;  $M_w=6049$ , 双方とも米国特許第 4,234,435 号の方法を用いて測定した) と 115 部 (1.17モル) の無水マレイン酸との混合物を 110℃ に加熱する。この混合物を 184℃ に 6 時間加熱し、この間に 85 部 (1.2 モル) の気体塩素を表面下に添加する。184-189℃ で、さらに 59 部 (0.83 モル) の塩素を 4 時間かけて添加する。この反応混合物を、窒素バージしながら 186-190℃ で 26 時間加熱して揮発性部分を除去する。残留物は、大部分が無水ポリイソブテニルコハク酸アシル化剤である。

【0367】(b) 3225 部 (5.0 当量) の (a) と同様にして製造したポリイソブテン置換コハク酸アシル化剤、289 部 (8.5 当量) のペンタエリトリールおよび 5204 部の鉱物油の混合物を 225-235℃ で 5.5 時間加熱する。この反応混合物を 130℃ で濾過して所望の無灰分分散剤生成物の油溶液を得る。

【0368】(c) (b) と同様にして形成させた 300 部の無灰分分散剤生成物溶液、27 部のクロロリン酸ジブチル、3.5 部のトルトリアゾールおよび 8 部の水から混合物を形成させる。この混合物を 100℃ で 2 時間、全ての固体物質が溶解するまで加熱する。40 mmHg の真空を徐々に生成物に加えて水を除去し、この間に温度を 100℃ まで徐々に上昇させる。透明な溶液、すなわち組成物が得られるが、これは油に溶解し、成分 a-4) としての使用に適している。

【0369】実施例 177

上記の (c) の反応混合物からトルトリアゾールを省略したことを除いて実施例 176 の手順を繰り返す。

【0370】実施例 178

上記のクロロリン酸水素ジブチルに替えて 8 部のジクロロリン酸エチルと 4 部の亜リン酸とを使用することを除いて実施例 176 の手順を繰り返し、成分 a-4) としての使用に適した透明な、油性の組成物を得る。

【0371】実施例 179

上記のクロロリン酸水素ジブチルを 10 部の亜リン酸水素ジブチルおよび 5 部の亜リン酸で置き換えたことを除いて実施例 176 の手順を繰り返す。

【0372】実施例 180

(a) 1,000 部 (0.495 モル) のポリイソブテン ( $M_n=2020$ ;  $M_w=6049$ , 双方とも米国特許第 4,234,435 号の方法を用いて測定した) と 115 部 (1.17モル) の無水マレイン酸との混合物を 110℃ に加熱する。この

混合物を 184℃ に 6 時間加熱し、この間に 85 部 (1.2 モル) の気体塩素を表面下に添加する。184-189℃ で、さらに 59 部 (0.83 モル) の塩素を 4 時間かけて添加する。この反応混合物を、窒素バージしながら 186-190℃ で 26 時間加熱して揮発性部分を除去する。残留物は、大部分が無水ポリイソブテニルコハク酸アシル化剤である。

【0373】(b) 322 部 (0.5 当量) の (a) と同様にして製造したポリイソブテン置換コハク酸アシル化剤、68 部 (2.0 当量) のペンタエリトリールおよび 508 部の鉱物油の混合物を 204-227℃ で 5 時間加熱する。この反応混合物を 162℃ に冷却し、5.3 部 (0.13 当量) のテトラエチレンペンタミンに近い全体的な組成を有する市販のエチレンポリアミン混合物を添加する。この反応混合物を 162-163℃ で 1 時間加熱し、ついで 130℃ に冷却し、濾過する。濾液は所望の無灰分分散剤生成物の油溶液である。

【0374】(c) (b) と同様にして形成させた 350 部の無灰分分散剤生成物溶液、16 部の亜リン酸水素ジエチル、3.5 部のトルトリアゾールおよび 6 部の水から混合物を形成させる。この混合物を 100℃ で 2 時間、全ての固体物質が溶解するまで加熱する。40 mmHg の真空を徐々に生成物に加えて水を除去し、この間に温度を 100℃ まで徐々に上昇させる。透明な溶液、すなわち組成物が得られるが、これは油に溶解し、成分 a-4) としての使用に適している。

【0375】実施例 181

上記の (c) の反応混合物からトルトリアゾールを省略したことを除いて実施例 176 の手順を繰り返す。

【0376】実施例 182

上記の亜リン酸水素ジエチルに替えて 20 部のクロロリン酸ジエチルを使用することを除いて実施例 180 の手順を繰り返し、成分 a-4) としての使用に適した透明な、油性の組成物を得る。

【0377】実施例 183

上記の亜リン酸水素ジエチルを 12 部の亜リン酸エチルジブチルで置き換えたことを除いて実施例 180 の手順を繰り返す。

【0378】実施例 184

(a) 510 部 (0.28 モル) のポリイソブテン ( $M_n=1845$ ;  $M_w=5325$ , 双方とも米国特許第 4,234,435 号の方法を用いて測定した) と 59 部 (0.59モル) の無水マレイン酸との混合物を 110℃ に加熱する。この混合物を 190℃ に 7 時間加熱し、この間に 43 部 (0.6 モル) の気体塩素を表面下に添加する。190-192℃ で、さらに 11 部 (0.16 モル) の塩素を 3.5 時間かけて添加する。この反応混合物を、窒素ブローしながら 190-193℃ で 10 時間加熱して揮発性部分を除去する。残留物は、大部分が無水ポリイソブテニルコハク酸アシル化剤である。

75

【0379】(b) 334部(0.52当量)の(a)と同様にして製造したポリイソブテン置換コハク酸アシル化剤、548部の鯊物油、30部(0.88当量)のペンタエリトリールおよび8.6部(0.0057当量)のポリグリコール112-2解乳化剤の混合物を150℃に2.5時間加熱する。ついで、この反応混合物を5時間かけて210℃に加熱し、ついで、さらに3.2時間210℃に保つ。この反応混合物を190℃に冷却し、8.5部(0.2当量)の、テトラエチレンペンタミンに近い全体的な組成を有する市販のエチレンポリアミン混合物を添加する。この反応混合物を窒素ブローしながら205℃で3時間加熱して揮発性成分を除去し、ついで濾過して、所望の無灰分分散剤生成物の油溶液を得る。

【0380】(c) (b)と同様にして形成させた260部の無灰分分散剤生成物の溶液、20部のジクロロリン酸エチル、3.5部のトルトリアゾールおよび8部の水から混合物を形成させる。この混合物を100℃で2時間、全ての固体物質が溶解するまで加熱する。40 mmHgの真空を徐々に生成物に加えて水を除去し、この間に温度を100℃まで徐々に上昇させる。透明な溶液、すなわち組成物が得られるが、これは油に溶解し、成分a-4)としての使用に適している。

#### 【0381】実施例185

上記の(c)の反応混合物からトルトリアゾールを省略したことを除いて実施例184の手順を繰り返す。

#### 【0382】実施例186

上記のジクロロリン酸エチルに替えて234部のジクロロリン酸ブチルを使用することを除いて実施例184の手順を繰り返し、成分a-4)としての使用に適した透明な、油溶性の組成物を得る。

#### 【0383】実施例187

上記のリン酸モノベンジルを17部のリン酸モノフェニルジベンジルで置き換えたことを除いて実施例184の手順を繰り返す。

#### 【0384】実施例188

(a) 510部(0.28モル)のポリイソブテン( $M_n = 1845$ ;  $M_w = 5325$ 、双方とも米国特許第4,234,435号の方法を用いて測定した)と59部(0.59モル)の無水マレイン酸との混合物を110℃に加熱する。この混合物を190℃に7時間加熱し、この間に43部(0.6モル)の気体塩素を表面下に添加する。190-192℃で、さらに11部(0.16モル)の塩素を3.5時間かけて添加する。この反応混合物を、窒素ブローしながら190-193℃で10時間加熱して揮発性部分を除去する。残留物は、大部分が無水ポリイソブテニルコハク酸アシル化剤である。

【0385】(b) 10.2部(0.25当量)の、テトラエチレンペンタミンに近い全体としての組成を有する市販のエチレンポリアミン混合物を113部の鯊物油および161部(0.25当量)の(a)と同様にして製造した置

76

換コハク酸アシル化剤に添加し、この間、温度を138℃に維持して混合物を製造する。この反応混合物を2時間かけて150℃に加熱し、窒素ブローして揮発性成分を除去する。この反応混合物を濾過して所望の無灰分分散剤生成物の油溶液としての濾液を得る。

(c) 125部の(b)と同様にして形成させたポリイソブテニルスクシニミド、9部のリン酸モノベンジルおよび4部の亜リン酸、3.5部のトルトリアゾール、ならびに6部の水から混合物を形成させる。この混合物を100℃で2時間、全ての固体物質が溶解するまで加熱する。40 mmHgの真空を徐々に生成物に加えて水を除去し、この間に温度を100℃まで徐々に上昇させる。透明な溶液、すなわち組成物が得られるが、これは油に溶解し、成分a-4)としての使用に適している。

#### 【0386】実施例189

上記の反応混合物からトルトリアゾールを省略したことを除いて実施例188の手順を繰り返す。

#### 【0387】実施例190

上記のリン酸モノベンジルに替えて14部のリン酸ジベンジルを使用することを除いて実施例188の手順を繰り返し、成分a-4)としての使用に適した透明な、油溶性の組成物を得る。

#### 【0388】実施例191

上記のリン酸モノベンジルを17部のリン酸モノフェニルジベンジルで置き換えたことを除いて実施例188の手順を繰り返す。

#### 【0389】実施例192

窒素雰囲気下で反応器に67.98部の、テトラエチレンペンタミンに近い全体としての組成を有する市販のポリエチレンポリアミン混合物のポリイソブテニルスクシニミド(約900の数平均分子量を有するポリイソブテンから誘導したポリイソブテニル基;アルキル基あたり約1.15のコハク酸基の比を有するスクシニミド生成物)と26.14部の100中性溶媒精製鯊物油とを装入する。得られる溶液の温度を100-105℃に上昇させたのち、4.6部の亜リン酸水素ジブチルを、続いて0.92部のトルトリアゾール(コブラテックTT-100)を、ついで3部の水を反応器に導入する。得られる混合物を100-105℃で2時間加熱し、ついで、40 mmHgの真空を適用しながら温度を115℃まで徐々に上昇させる。揮発性成分の除去を90分間、120℃/40 mmHgに達するまで継続する。ついで、この系に乾燥窒素流を適用して生成物の混合物を冷却する。生成物の混合物は本発明記載の組成物中の成分a-4)としての使用に適している。

#### 【0390】実施例193

上記の反応混合物からトルトリアゾールを省略したことを除いて実施例192の手順を繰り返す。

#### 【0391】実施例194

(a) 322部の実施例188(a)と同様にして製造し

77

たポリイソブテン置換コハク酸アシル化剤、68部のペンタエリトリールおよび508部の鉱物油の混合物を204-227℃で5時間加熱する。この反応混合物を162℃に冷却し、5.3部の、テトラエチレンペンタミンにほぼ相当する全体的な組成を有する市販のエチレンポリアミン混合物を添加する。この反応混合物を162-163℃で1時間加熱し、ついで130℃に冷却して濾過する。濾液は所望の生成物の油溶液である。

【0392】(b) (a)と同様にして形成させた275部の生成物の溶液、20部の亜リン酸水素ジブチル、3.5部のトリトリアゾールおよび8部の水から混合物を形成させる。この混合物を100℃で2時間、全ての固体物質が溶解するまで加熱する。40mmHgの真空を徐々に生成物に加えて水を除去し、この間に温度を100℃まで徐々に上昇させる。透明な溶液、すなわち組成物が得られるが、これは油に溶解し、成分a-4)としての使用に適している。

#### 【0393】実施例195

(a) 120部の、約1,300の数平均を有し、約2.8重量%の塩素を含有する塩素化ポリイソブチレンに、21.7部のペンタエチレンヘキサミンおよび5.6部の炭酸ナトリウムを添加する。この反応混合物を約205℃に加熱し、この温度に約5時間維持する。この反応混合物に窒素流を通過させて、反応で生成した水を除去する。この反応混合物を60部の軽質鉱物油およびヘキサンで希釈し、濾過し、メタノールで抽出して過剰のペンタエチレンヘキサミンを除去する。この混合物を適当な真空下で120℃に加熱してヘキサンを除去する。ヘキサンは適当な真空下で120℃に加熱して生成物から除去する。この生成物は約1.0ないし1.5重量%の窒素含有量を有するべきである。

【0394】(b) 80部の、(a)と同様にして形成させ、希釈した反応生成物、20部の100中性溶媒精製鉱物油希釈剤、5.0部の亜リン酸水素ジブチルおよび3.0部の水から混合物を形成させる。得られる混合物を100-105℃で2時間加熱し、ついで、40mmHgの真空を適用しながら温度を115℃まで徐々に上昇させる。揮発性成分の除去を90分間、120℃/40mmHgに達するまで継続する。ついで系に乾燥窒素流を適用して生成物の混合物を冷却する。この生成物の混合物は本発明記載の組成物中の成分a-4)としての使用に適している。

#### 【0395】実施例196

(a) 220部のp-ニルフェノールと465部のジエチレントリアミンとを反応器に入れる。この混合物を80℃に加熱し、152部の37%ホルマリンを約30分間かけて滴々添加する。ついで、この混合物を125℃に数時間、水の発生が止むまで加熱する。得られる生成物は約16-20%の窒素を含有しているべきである。

【0396】(b) 202部のスチレン-無水マレイン

78

酸樹脂(600-700の範囲の数平均分子量と1:1のスチレン対無水マレイン酸モル比とを有するもの)、202.5部のオクタデシルアミンおよび472部の、100°Fにおいて150SUSの粘性を有する95VI潤滑油を反応器に入れる。この混合物を225℃に数時間加熱する。この混合物に、85部の(a)と同様にして形成させた生成物を、約30分間かけて滴々添加する。得られる混合物を210-230℃に6時間加熱し、この間に、反応中に生成した水を集める。このようにして形成させた重合体生成物は約2.1重量%の窒素含有量を有するべきである。

【0397】(c) 250部の(b)と同様にして製造した塩基性窒素重合体と50部の100中性溶媒精製鉱物油とを反応器に装入する。得られる混合物の温度を100-105℃に上昇させたのち、35部の亜リン酸水素ジブチルと8部の水とを添加する。得られる混合物を100-105℃で2時間加熱し、ついで、40mmHgの真空を適用しながら温度を115℃まで徐々に上昇させる。揮発性成分の除去を90分間、120℃/40mmHgに達するまで継続する。ついで、系に乾燥窒素流を適用して生成物の混合物を冷却する。この生成物の混合物は本発明記載の組成物中の成分a-4)としての使用に適している。

#### 【0398】実施例197

上記の亜リン酸水素ジエチルを10部の亜リン酸水素ジメチルで置き換えたことを除いて実施例128を繰り返す。

#### 【0399】実施例198

上記の亜リン酸水素ジエチルを5部の亜リン酸水素ジメチルと4部の亜リン酸とで置き換えたことを除いて実施例128を繰り返す。

【0400】本発明の特に好適な態様は、成分a-1)およびa-3)としてのポリエチレンポリアミンまたはポリエチレンポリアミン類の混合物のホスホリル化されそしてホウ素処理されたアルケニルスクシンイミドの使用を含んでおり、ここでスクシンイミドは(1)1-1.3の範囲のスクシン化比(すなわちスクシン系アシル化剤の分子構造中の1個のアルケニル基当たりの化学的に結合されたスクシン系基の平均数の比)を有しており、アルケニル基が600-1,3000の範囲の(より好適には700-1,250の範囲のそして最も好適には800-1,200の範囲の)数平均分子量を有するポリオレフィン(最も好適にはポリイソブテン)から誘導されているアルケニルスクシン系アシル化剤から製造されている。

【0401】本発明の他の特に好適な態様は、成分a-2)およびa-4)としてのポリエチレンポリアミンまたはポリエチレンポリアミン類の混合物のホスホリル化されたアルケニルスクシンイミドの使用を含んでおり、ここでスクシンイミドは(1)1-1.3の範囲のスクシン化比(すなわちスクシン系アシル化剤の分子構造中



の1個のアルケニル基当たりの化学的に結合されたスクシン系基の平均数の比)を有しており、アルケニル基が600-1,3000の範囲の(より好適には700-1,250の範囲の)数平均分子量を有するポリオレフィン(最も好適にはポリイソブテン)から誘導されているアルケニルスクシン系アシル化剤から製造されている。

【0402】このような特に好適な無灰分散剤の製造において使用されるアルケニルスクシン系アシル化剤のスクシン化比を測定するためには、

A. 置換基がそこから誘導されるポリアルケンの数平均分子量(Mn)を二方法、すなわち蒸気圧浸透計(VPO)またはゲル透過クロマトグラフィー(GPC)、のいずれかの使用により測定する。VPO測定はASTM

D-2530-82に従い測定用溶媒として高純度トルエンを用いて実施すべきである。一方、GPC工程を使用することもできる。既知の如く、GPC技術は分子を溶液中でそれらの寸法に従い分離することを含んでいる。この目的用には、液体クロマトグラフィーカラムに調節された粒子および孔寸法のスチレン-ジビニルベンゼン共重合体を充填する。置換基がそこから誘導されるポリアルケン分子が溶媒(テトラヒドロフラン)によりGPCカラム中を移動する時には、カラム充填剤の孔中を浸透するのに充分小さいポリアルケン分子がカラム中のそれらの進行において遅れる。他方では、比較的大きいポリアルケン分子は孔をわずかにだけ浸透するかまたは孔から全部除外される。その結果、これらの比較的大きいポリアルケン分子はカラム中のそれらの進行が比較的小程度遅れる。従って、それぞれのポリアルケン分子の寸法により速度分離が生じる。ポリアルケン分子量および溶離時間の間の関係を規定するためには、使用されるGPCシステムは既知分子量のポリアルケン標準および内部標準方法を用いて目盛りつけされている。そのようなGPC工程およびカラムの目盛りつけ方法に関する詳細事項は文献中にたくさん報告されている。例えば、W.W.ヤウ(Yau)、J.J.キルクランド(Kirkland)、およびD.D.ブライ(Bly)、近代的な寸法-除外液体クロマトグラフィー(Modern Size-Exclusion Liquid Chromatography)、ジョン・ウィリー・アンド・サンズ、1979、9章(285-341頁)並びにそこに引用されている参考文献を参照のこと。

【0403】B. 置換されたスクシン系アシル化剤中に存在している置換基の合計重量を、カルボニル官能基数を測定するための一般的方法により測定する。使用に好適な工程は標準化されたナトリウムイソプロポキシドを用いる置換されたアシル化剤の非水性滴定を含んでいる。この工程では、滴定は1:1ミネラルスピリット:1-ブタノール溶媒系中で実施される。それよりは好適ではない他の工程はASTM D-94工程である。

【0404】上記の工程AおよびBからの結果が、1単

位重量の合計試料当たりの置換基の重量の計算において使用される。

【0405】C. アルケニルスクシンイミド系アシル化剤のスクシン化比の測定においては、測定は試料の活性部分を基にしている。すなわち、アルケニルスクシン系アシル化剤はしばしば不活性希釈剤との混合物として生じる。従って、スクシン化比測定目的用には、そのような希釈剤はスクシン系アシル化剤の一部と考えるべきでなく、従って希釈剤とアルケニルスクシン系アシル化剤の間の分離を行うべきである。そのような分離は置換されたスクシン系アシル化剤中に存在している置換基の合計重量の測定前に実施することができる。しかしながら、そのような分離を結果の数学的補正を用いる測定後に実施することが好ましい。分離自身はシリカゲルカラム分離技術を用いて実施することができる。低分子量の非-極性炭化水素溶媒、例えばヘキサンそしてより好適にはペンタ、が溶媒として使用され、それにより非反応性希釈剤がカラムから容易に溶離される。カラム中に担持されている置換されたスクシン系アシル化剤を次にそれより極性の大きい溶離溶媒、好適にはメタノール/二塩化メチレン、の使用により回収することができる。

【0406】成分b)-金属を含まない硫黄を含有している抗摩耗および/または極圧剤

種々の油溶性の金属を含まない硫黄を含有している抗摩耗および/または極圧添加剤を、それらが少なくとも20重量%の必要な最少硫黄含有量を有している限り、本発明の実施において他の非分散性成分として使用することができる。例には、ジヒドロカルビルポリスルフィド類、硫化オレフィン類、トリチオン類、硫化チエニル誘導体類、硫化テルペン類、硫化C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>モノオレフィン類のオリゴマー類、キサンタート類、ヒドロカルビルトリチオカーボネート類、および例えば米国再発行特許Re 27,331中に開示されているものの如き硫化ディエルス-アルダー付加物の範疇のものが包含される。個々の例には、Mn 1,100の硫化ポリイソブテン、硫化イソブチレン、硫化ジイソブチレン、硫化トリイソブチレン、ジシクロヘキシルポリスルフィド、ジフェニルポリスルフィド、ジベンジルポリスルフィド、ジノニルポリスルフィド、並びにジターシャリー-ブチルポリスルフィドの混合物、例えばジターシャリー-ブチルトリスルフィド、ジターシャリー-ブチルテトラスルフィドおよびジターシャリー-ブチルペンタスルフィドの混合物、が特に包含される。そのような範疇の硫黄-含有抗摩耗および/または極圧剤の組み合わせ、例えば硫化イソブチレンおよびジターシャリー-ブチルトリスルフィドの組み合わせ、硫化イソブチレンおよびジノニルトリスルフィドの組み合わせ、硫化トリイソブチレンおよびジベンジルポリスルフィドの組み合わせ、を使用することもできる。

【0407】好適な硫黄-含有抗摩耗および/または極

圧剤は油溶性の活性硫黄-含有抗摩耗および/または極圧剤である。一般的に述べると、これらは2個以上の硫黄原子の結合(例えば、 $-S-S-$ 、 $-S-S-S-$ 、 $-S-S-S-S-$ 、 $-S-S-S-S-S-$ 、など)を有する物質である。

【0408】硫黄-含有物質が活性な硫黄-含有物質であるかどうかを本発明の目的用に決めるためには、下記の如くして実施される銅片腐食試験を使用することができる。約 $70 \times 15 \text{ mm}$ でありそして厚さが約 $1.25 \text{ mm}$ である銅片をスチールウール(0000等級)の使用により清浄化し、ヘプタンおよび次にアセトンで洗浄し、乾燥し、そして $0.1 \text{ mg}$ 付近の重量とした。清浄化された片を試験管に入れ、そして試験しようとする組成物で完全に覆い、そして系を油浴を用いて $125^\circ\text{C}$ に加熱した。系を $125^\circ\text{C}$ に3時間保った後に、銅片を試験管から除去し、ヘプタンおよび次にアセトンですすぐ。乾燥片を次にアセトンで湿らされている紙タオルでこすって銅腐食により生じた表面フレークを除去する。片を次に空気乾燥し、そして $0.1 \text{ mg}$ 付近の重量とする。最初の銅片と試験後の片の間の重量差が、試験条件下で銅が腐食された程度を表している。従って、重量差が大きくなればなるほど、銅腐食は大きく、そしてその結果として硫黄化合物は活性が大きい。本発明の目的用には、片の重量損失が30ミリグラム以上であるなら、硫黄-含有剤は「活性」であると考えられる。上記試験において50mg以上の重量損失を生じる油溶性の硫黄-含有抗摩耗および/または極圧剤が比較的好適である。

【0409】成分b)としての使用のための硫黄-含有添加剤の活性を測定するために使用できる他の試験は、ASTM D 2783-88(潤滑用流体の極圧性質の測定)として挙げられている4-球EP試験である。一般的には、試験における溶接点が高くなればなるほど、硫黄-含有添加剤は活性が大きい。従って、250キログラムの溶接点に達するかまたはそれを越える1(重量)%濃度における硫黄添加剤が本発明の目的用には活性であると考えられる。

【0410】硫化水素の毒性の理由から、本発明の実施

においては油溶性の硫黄-含有抗摩耗および/または極圧剤、そしてより好適には濃縮された状態で $65^\circ\text{C}$ において1週間加熱された時に25ppm以下の、そしてより好適には10ppm以下の、そして最も好適には検出不能な量の、気体空間 $\text{H}_2\text{S}$ を生じる油溶性の硫黄-含有抗摩耗および/または極圧剤、を使用することが重要である。ハイテック309および312硫化イソブチレン添加剤(エチル・ペトロリウム・アディティブス・インコーポレーテッド、エチル・ペトロリウム・アディティブス・リミテッド、エチルS.A.、エチル・カナダ・リミテッド)がこれに関して特に望ましい。

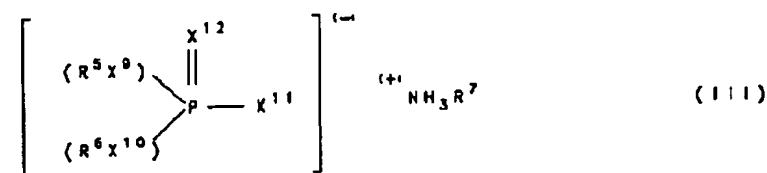
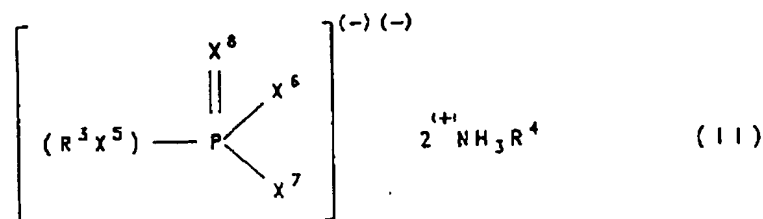
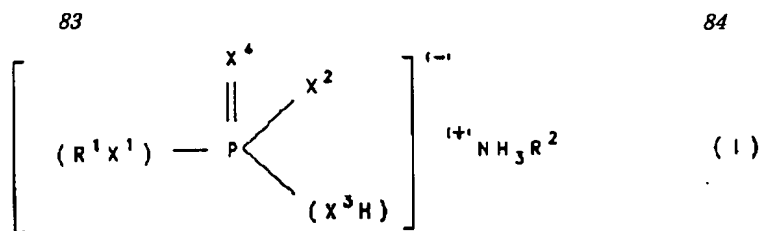
【0411】価格-効率の観点から最も好適な油溶性の金属を含まない硫黄-含有抗摩耗および/または極圧剤は、少なくとも30重量%の硫黄を含有している硫化オレフィン類、少なくとも25重量%の硫黄を含有しているジヒドロカルビルポリスルフィド類、並びに該硫化オレフィン類およびポリスルフィド類の混合物である。これらの物質の中では、少なくとも35重量%の硫黄含有量を有するジーターシャリー-アルキルポリスルフィド類が特に望ましい。少なくとも40%のそして50重量%程度以上の硫黄含有量並びに1重量%より少ない塩素含有量を有する硫化イソブチレンが特に最も好適な物質である。

【0412】硫化オレフィン類の製造方法は、米国特許番号2,995,569、3,673,090、3,703,504、3,703,505、3,796,661、3,873,454、4,795,576、4,954,274および4,966,720中に記載されている。米国特許番号4,654,156中に記載されている硫化オレフィン誘導体類も有用である。

【0413】成分c)-単量体状の燐の5価酸のモノーおよび/またはジヒドロカルビルエステルのアミン塩この任意であるが好適な成分は、1種以上の燐酸類および/またはチオ燐酸類の1種以上の部分的エステル類の1種以上の油溶性アミン塩類からなっている。そのような化合物は集合的には式

【0414】

【化4】



【0415】またはそれらの混合物により表すことができる。式I、IIおよびIIIにおいて、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、およびR<sup>7</sup>のそれぞれは独立してヒドロカルビル基であり、そしてX<sup>1</sup>、X<sup>2</sup>、X<sup>3</sup>、X<sup>4</sup>、X<sup>5</sup>、X<sup>6</sup>、X<sup>7</sup>、X<sup>8</sup>、X<sup>9</sup>、X<sup>10</sup>、X<sup>11</sup>、およびX<sup>12</sup>のそれぞれは独立して酸素原子または硫黄原子である。

【0416】ある好適な副範疇では、1種以上の部分的にエステル化されたモノチオリン酸類を用いてアミン塩類が製造される。これらは、X<sup>1</sup>、X<sup>2</sup>、X<sup>3</sup>、およびX<sup>4</sup>の1個だけ、X<sup>5</sup>、X<sup>6</sup>、X<sup>7</sup>、およびX<sup>8</sup>の1個だけ、並びにX<sup>9</sup>、X<sup>10</sup>、X<sup>11</sup>、およびX<sup>12</sup>の1個だけが硫黄原子である上記の式(I)、(II)、(III)の化合物である。

【0417】他の好適な副範疇では、1種以上の部分的にエステル化されたリン酸類を用いてアミン塩類が製造される。これらは、X<sup>1</sup>、X<sup>2</sup>、X<sup>3</sup>、X<sup>4</sup>、X<sup>5</sup>、X<sup>6</sup>、X<sup>7</sup>、X<sup>8</sup>、X<sup>9</sup>、X<sup>10</sup>、X<sup>11</sup>、およびX<sup>12</sup>の全てが酸素原子である上記の式(I)、(II)、(III)の化合物である。

【0418】アミン塩類の他の好適な副範疇は、1種以上の部分的にエステル化されたジチオリン酸類を用いて製造されたものである。これらは、X<sup>1</sup>、X<sup>2</sup>、X<sup>3</sup>、およびX<sup>4</sup>の2個、X<sup>5</sup>、X<sup>6</sup>、X<sup>7</sup>、およびX<sup>8</sup>の2個、並びにX<sup>9</sup>、X<sup>10</sup>、X<sup>11</sup>、およびX<sup>12</sup>の2個が硫黄原子であ

る上記の式(I)、(II)、(III)の化合物である。

【0419】X<sup>1</sup>、X<sup>2</sup>、X<sup>3</sup>、およびX<sup>4</sup>の3または4個、X<sup>5</sup>、X<sup>6</sup>、X<sup>7</sup>、およびX<sup>8</sup>の3または4個、並びにX<sup>9</sup>、X<sup>10</sup>、X<sup>11</sup>、およびX<sup>12</sup>の3または4個が硫黄原子である上記の式(I)、(II)、(III)のアミン塩類も有用である。

【0420】上記の油溶性アミン塩類の全てが本発明の組成物中の成分として有用であるが、単独または少なくとも1種のジヒドロカルビルリン酸の油溶性アミン塩(分子中に硫黄原子なし)と組み合わせられている少なくとも1種のジヒドロカルビルモノチオリン酸の油溶性アミン塩(1個の分子当たり1個の硫黄)を含むことが最も好適である。

【0421】モノチオリン酸のオクチルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、ウンデシルアミン、ドデシルアミン、トリデシルアミン、テトラデシルアミン、ペンタデシルアミン、ヘキサデシルアミン、ヘプタデシルアミン、オクタデシルアミン、シクロヘキシルアミン、フェニルアミン、メシチルアミン、オレイルアミン、ココアミン、ソイアミン、C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>ターシャリーアルキル第一級アミン、C<sub>22</sub>-C<sub>24</sub>ターシャリーアルキル第一級アミン、およびフェネチルアミン塩類、または上記のおよび同様な部分的にエステル化された酸類の付加物、並びに該化合物類の混合物を使用することができる。一般的

に述べると、好適なアミン塩類は、脂肪族アミン類、特に飽和またはオレフィン系不飽和の脂肪族第一級アミン類、例えばn-オクチルアミン、2-エチルヘキシルアミン、ターシャリー-オクチルアミン、n-デシルアミン、C<sub>10</sub>、C<sub>12</sub>、C<sub>14</sub>およびC<sub>16</sub>ターシャリーアルキル第一級アミン類（単独またはそれらの組み合わせで、例えばC<sub>12</sub>およびC<sub>14</sub>ターシャリーアルキル第一級アミン類の混合物）、n-ウンデシルアミン、ラウリルアミン、ヘキサデシルアミン、ヘプタデシルアミン、オクタデシルアミン、C<sub>22</sub>およびC<sub>24</sub>ターシャリーアルキル第一級アミン類（単独または組み合わせで）、デセニルアミン、ドデセニルアミン、パルミトレイルアミン、オレイルアミン、リノレイルアミン、エイコセニルアミン、などの塩類である。第二級ヒドロカルビルアミン類および第三級ヒドロカルビルアミン類も単独または互いに組み合わせてもしくは第一級アミン類と組み合わせで使用することができる。従って、モノアミンまたはポリアミンのいずれであってもよい第一級、第二級および/または第三級アミン類の組み合わせを塩類または付加物類の製造において使用することができる。第一級アミン類の使用が好適である。特に好適なアミン類は分子中の炭素数が8-24のアルキルモノアミン類およびアルケニルモノアミン類である。

【0422】そのようなアミン塩類の製造方法は既知でありそして文献中に報告されている。例えば、米国特許番号2,063,629、2,224,695、2,447,288、2,616,905、3,984,448、4,431,552、ペシン(Pesin)他、ツルナル・オブシュシェ・キミイ(Zhurnal Obshchei Khimii)、31巻、No. 8、2508-2515頁(1961)、並びに国際出願公告No. WO 87/07638を参照のこと。

【0423】部分的にエステル化されたモノチオホスホン酸のアミン塩類は一般的には、モノ-および/または亜ホスホン酸ジヒドロカルビルを硫黄または例えば上記の「硫黄-含有抗摩耗および/または極圧剤」の章に挙げられている如き活性硫黄-含有化合物および1種以上の第一級または第二級アミン類と反応させることにより、製造される。そのような反応は高度に発熱性の反応であり、それは適度に実施しなければ調節不能となる可能性がある。これらのアミン塩類を製造するための一好適方法は、

(i) 温度が約60℃を越えないような速度で1種以上の例えば亜ホスホン酸水素ジアルキルの如き亜ホスホン酸水素ジヒドロカルビル類を過剰量の1種以上の例えば硫化分枝鎖状オレフィン（例えばイソブチレン、ジイソブチレン、トリイソブチレン、など）の如き活性硫黄-含有物質中に加えながら、このようにして製造された混合物を攪拌し、(ii) 温度が約60℃を越えないような速度でこの混合物中に1種以上の脂肪族第一級または第二級アミン類、好適には1個の分子当たり8-24個の範囲の炭素原子を有する1種以上の脂肪族第一級モノアミン類を加

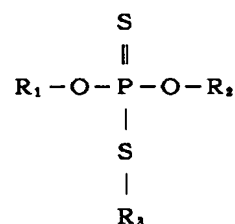
えながら、このようにして製造された混合物を攪拌し、そして(iii) 反応が実質的に完了するまで生じた攪拌されている反応混合物の温度を55-60℃の間に保つことからなる方法を含んでいる。これらのアミン塩類を製造するための他の適当な方法は、反応物の3種全部を反応区域中に適当な速度でそして例えば温度が約60℃を越えないような温度調節下で同時に加える方法である。

【0424】成分d) -ジチオホスホン酸のトリヒドロカルビルエステル

この群の任意であるが好適な化合物は、一般式：

【0425】

【化5】



【式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、およびR<sub>3</sub>のそれぞれは独立してヒドロカルビル基であり、特にR<sub>3</sub>は脂環式ヒドロカルビル基である】により表すことができるチオチオノホスホン酸O、O-ジヒドロカルビル-S-ヒドロカルビル類（ホスホロチオチオン酸O、O-ジヒドロカルビル-S-ヒドロカルビル類としても知られている）からなっている。特に好適なものは、R<sub>3</sub>が脂環式基でありそしてR<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>がそれぞれの炭素数が18までのそして最も好適には12までのアルキル基であるホスホロチオチオン酸O、O-ジアルキル-S-ヒドロカルビル類である。

【0426】これらの化合物は種々の既知の方法により製造することができる。多分、最も有効な方法は五硫化燐（しばしばP<sub>4</sub>S<sub>10</sub>とされているP<sub>2</sub>S<sub>5</sub>）と適当なアルコール類またはアルコール類の混合物と反応させることを含んでいる。ヒドロカルビル基の1個が他の2個と異なっている化合物は好適には、最初に五硫化燐を適当なアルコールと反応させて中間生成物である(RO)<sub>3</sub>PS<sub>2</sub>SHを生成し、それを次に少なくとも1個の反応性オレフィン系二重結合を含有している化合物と反応させることにより、製造される。これに関しては、米国特許番号2,528,732、2,561,773、2,665,295、2,767,206、2,802,856、3,023,209、およびザ・ジャーナル・オブ・ザ・オーガニック・ケミストリイ(J. Org. Chem.)、1963、28、1262-8を参照のこと。

【0427】本発明の組成物中で使用するのに適している例示化合物には、例えばホスホロチオチオン酸トリオクチル、ホスホロチオチオン酸トリデシル、ホスホロチオチオン酸トリラウリル、ホスホロチオチオン酸O、O

-ジエチルピシクロ(2,2,1)-ヘプテニ-2-ール、ホ  
 スホロチオチオン酸O, O-ジエチル7,7-ジメチルピ  
 シクロ(2,2,1)-5-ヘプテニ-2-ール、ジチオ燐酸  
 -O, O-ジメチルエステルとシス-エンドメチレン-  
 テトラヒドロフタル酸ジメチルエステルとの反応により  
 製造された生成物、ジチオ燐酸-O, O-ジメチルエス  
 テルとシス-エンドメチレン-テトラヒドロフタル酸ジ  
 ブチルエステルとの反応により製造された生成物、ジチ  
 オ燐酸-O, O-ジブチルエステルとシス-エンドメチ  
 レン-テトラヒドロフタル酸ジラウリルエステルとの反  
 応により製造された生成物、ジチオ燐酸-O, O-ジメ  
 チルエステルと2,5-エンドメチレン-1-メチル-  
 テトラヒドロ安息香酸ブチルエステルとの反応により製  
 造された生成物、ジチオ燐酸-O, O-ジメチルエス  
 テルと2,5-エンドメチレン-1-メチル-テトラヒド  
 ロ安息香酸デシルエステルとの反応により製造された生  
 成物、ジチオ燐酸-O, O-ジメチルエステルと2,5-  
 エンドメチレン-6-メチル-テトラヒドロフタル酸エ  
 チルエステルとの反応により製造された生成物、ジチオ  
 燐酸-O, O-ジエチルエステルと2,5-エンドメチレ  
 ン-テトラヒドロベンジルアルコールとの反応により製  
 造された生成物、ジチオ燐酸-O, O-ジメチルエス  
 テルとシクロペンタジエンおよびアリルアルコールの(2  
 モル:1モル)のデエルス-アルダー付加物との反応に  
 より製造された生成物、ジチオ燐酸-O, O-ジメチル  
 エステルと酢酸2,5-エンドメチレン-テトラヒドロ  
 フェニルとの反応により製造された生成物、ジチオ燐酸  
 -O, O-ジブチルエステルとシクロペンタジエンおよ  
 び酢酸ビニルの(2モル:1モル)のデエルス-アルダ  
 ー付加物との反応により製造された生成物、ジチオ燐酸  
 -O, O-ジメチルエステルとp-ベンゾキノンのビス  
 -シクロペンタジエン付加物との反応により製造された  
 生成物、ジチオ燐酸-O, O-ジメチルエステルとアゾ  
 ジカルボン酸ジエチルエステルとの反応により製造され  
 た生成物、ジチオ燐酸-O, O-ジメチルエステルとジ  
 シクロペンタジエンとの反応により製造された生成物、  
 ジチオ燐酸-O, O-ジブチルエステルとジシクロペン  
 タジエンとの反応により製造された生成物、ジチオ燐酸  
 -O, O-ジオクチルエステルとジシクロペンタジエン  
 との反応により製造された生成物、ジチオ燐酸-O, O  
 -ジラウリルエステルとジシクロペンタジエンとの反応  
 により製造された生成物、ジチオ燐酸-O, O-ジー2  
 -エチルヘキシルエステルとワックスオレフィンとの反  
 応により製造された生成物、ジチオ燐酸-O, O-2-  
 エチルヘキシルエステルとオレイルアルコールとの反応  
 により製造された生成物、ジチオ燐酸-O, O-ジー2  
 -エチルヘキシルエステルとアマニ油との反応により製  
 造された生成物、ジチオ燐酸-O, O-ジアミルエス  
 テルとアルファピネンとの反応により製造された生成物、  
 ジチオ燐酸-O, O-ジフェニルエステルとアルファピ

ネンとの反応により製造された生成物、ジチオ燐酸-O  
 , O-ジアミルエステルとアローオシメンとの反応に  
 より製造された生成物、並びにジチオ燐酸-O, O-ジ  
 オクチルエステルとジベンテンとの反応により製造され  
 た生成物の如き化合物が包含される。

#### 【0428】成分e) -カルボン酸のアミン塩

本発明の組成物中で使用することができそして好適には  
 使用される他の成分は、1種以上の長鎖カルボン酸類の  
 1種以上のアミン塩類である。酸類はモノカルボン酸類  
 またはポリカルボン酸類であることができる。一般的に  
 述べる、これらの酸類は分子中に8-50個の炭素原  
 子を含み、従って塩類は油溶性である。そのよう  
 な塩類の製造においては第一級、第二級および第三級  
 アミン類を含む種々のアミン類を使用することができ、  
 そしてアミン類はモノアミン類、またはポリアミン類で  
 あることができる。さらに、アミン類は環式もしくは非  
 環式の脂肪族アミン類、芳香族アミン類、複素環式アミ  
 ン類、または非環式および環式基の種々の混合物を含有  
 しているアミン類であることができる。

【0429】好適なアミン類には、アルカン酸のアルキ  
 ルアミン塩類およびアルカンジオン酸類のアルキルアミ  
 ン類が包含される。

【0430】アミン塩類は古典的な化学反応、すなわち  
 アミンまたはアミン類の混合物と適当な酸または酸類の  
 混合物との反応、により製造される。従って、そのよう  
 な物質の製造方法に関するそれ以上の論議は重複となる  
 であろう。

【0431】使用できる長鎖酸類のアミン塩類の中では  
 下記のもの挙げられる：ラウリン酸ラウリルアンモニ  
 ウム(すなわちラウリン酸のラウリルアミン塩)、ラウ  
 リン酸ステアリルアンモニウム、ラウリン酸シクロヘキ  
 シルアンモニウム、ラウリン酸オクチルアンモニウム、  
 ラウリン酸ピリジン、ラウリン酸アニリン、ステアリン  
 酸ラウリルアンモニウム、ステアリン酸ステアリルアン  
 モニウム、ステアリン酸シクロヘキシルアンモニウム、  
 ステアリン酸オクチルアンモニウム、ステアリン酸ピリ  
 ジン、ステアリン酸アニリン、オクタン酸ラウリルアン  
 モニウム、オクタン酸ステアリルアンモニウム、オクタ  
 ン酸シクロヘキシルアンモニウム、オクタン酸オクチル  
 アンモニウム、オクタン酸ピリジン、オクタン酸アニリ  
 ン、ラウリン酸ノニルアンモニウム、ステアリン酸ノニ  
 ルアンモニウム、オクタン酸ノニルアンモニウム、ノナ  
 ン酸ラウリルアンモニウム、ノナン酸ステアリルアンモ  
 ニウム、ノナン酸シクロヘキシルアンモニウム、ノナン  
 酸オクチルアンモニウム、ノナン酸ピリジン、ノナン酸  
 アニリン、ノナン酸ノニルアンモニウム、デカン酸ラウ  
 リルアンモニウム、デカン酸ステアリルアンモニウム、  
 デカン酸シクロヘキシルアンモニウム、デカン酸オクチ  
 ルアンモニウム、デカン酸ピリジン、デカン酸アニリ  
 ン、ラウリン酸デシルアンモニウム、ステアリン酸デシ

ルアンモニウム、オクタン酸デシルアンモニウム、ノナン酸デシルアンモニウム、デカン酸デシルアンモニウム、スベリン酸のビスオクチルアミン塩、スベリン酸のビスシクロヘキシルアミン塩、スベリン酸のビスラウリルアミン塩、スベリン酸のビスステアリルアミン塩、セバシン酸のビスオクチルアミン塩、セバシン酸のビスシクロヘキシルアミン塩、セバシン酸のビスラウリルアミン塩、セバシン酸のビスステアリルアミン塩、オクタン酸のターシャリーードデシルおよびターシャリーードテトラデシル第一級アミン塩類、オクタン酸のターシャリーードデシルおよびターシャリーードデシル第一級アミン塩類、ラウリン酸のターシャリーードデシルおよびターシャリーードテトラデシル第一級アミン塩類、ラウリン酸のターシャリーードデシルおよびターシャリーードテトラデシル第一級アミン塩類、ステアリン酸のターシャリーードデシルおよびターシャリーードテトラデシル第一級アミン塩類、 $C_{24}$ -ジカルボン酸のヘキシルアミン塩、 $C_{28}$ -ジカルボン酸のオクチルアミン塩、 $C_{30}$ -ジカルボン酸のオクチルアミン塩、 $C_{30}$ -ジカルボン酸のデシルアミン塩、 $C_{32}$ -ジカルボン酸のオクチルアミン塩、トラウマチン酸のビスラウリルジメチルアミン塩、ラウリン酸ジエチルアンモニウム、ラウリン酸ジオクチルアンモニウム、ラウリン酸ジシクロヘキシルアンモニウム、オクタン酸ジエチルアンモニウム、オクタン酸ジシクロヘキシルアンモニウム、ステアリン酸ジエチルアンモニウム、ステアリン酸ジオクチルアンモニウム、ステアリン酸ジエチルアンモニウム、ステアリン酸ジブチルアンモニウム、ステアリン酸ジシクロペンチルアンモニウム、安息香酸ジプロピルアンモニウム、安息香酸ジデシルアンモニウム、安息香酸ジメチルシクロヘキシルアンモニウム、ラウリン酸トリエチルアンモニウム、オクタン酸トリエチルアンモニウム、ステアリン酸トリエチルアンモニウム、安息香酸トリエチルアンモニウム、ラウリン酸トリオクチルアンモニウム、オクタン酸トリオクチルアンモニウム、ステアリン酸トリオクチルアンモニウム、および安息香酸トリオクチルアンモニウム。もちろん、使用されるモノカルボン酸および/またはポリカルボン酸のアミン塩は使用される濃度において均質溶液を与えるのに十分なほど基質油中に可溶性でなければならないことは理解されよう。

【0432】好適なアミン塩類の中には、アミンがモノアルキルモノアミン $RNH_2$ である長鎖モノカルボン酸類の第一級アミン塩類、アミンがジアルキルモノアミン $R_2NH$ である長鎖モノカルボン酸類の第二級アミン塩類、アミンがトリアルキルモノアミン $R_3N$ である長鎖モノカルボン酸類の第三級アミン塩類、アミンがモノアルキルモノアミン $RNH_2$ である長鎖モノカルボン酸類のビス第一級アミン塩類、アミンがジアルキルモノアミ

ン $R_3NH$ である長鎖ジカルボン酸類のビス第二級アミン塩類、アミンがトリアルキルモノアミン $R_3N$ である長鎖ジカルボン酸類のビス第三級アミン塩類、並びにそれらの混合物が含まれる。前記式において、Rは炭素数が30までまたはそれより多い、そして好適には6-24の、アルキル基である。

#### 【0433】成分f) - 解乳化剤

解乳化剤として使用できる典型的な添加剤には、スルホン酸アルキルベンゼン類、ポリ酸化エチレン類、ポリ酸化プロピレン類、酸化エチレンおよび酸化プロピレンのブロック共重合体、並びに塩類またはエステル類または油性酸類が包含される。

#### 【0434】成分g) - 銅腐食抑制剤

銅腐食抑制添加剤の一型は、チアゾール類、トリアゾール類およびチアジアゾール類からなっている。そのような化合物の例には、ベンゾトリアゾール、トリルトリアゾール、オクチルトリアゾール、デシルトリアゾール、ドデシルトリアゾール、2-メルカプトベンゾチアゾール、2,5-ジメルカプト-1,3,4-チアジアゾール、2-メルカプト-5-ヒドロカルビルチオ-1,3,4-チアジアゾール類、2-メルカプト-5-ヒドロカルビルジチオ-1,3,4-チアジアゾール類、2,5-ビス(ヒドロカルビルチオ)-1,3,4-チアジアゾール類、および2,5-ビス(ヒドロカルビルジチオ)-1,3,4-チアジアゾール類が包含される。好適な化合物は1,3,4-チアジアゾール類、特に2-ヒドロカルビルジチオ-5-メルカプト-1,3,4-チアジアゾール類および2,5-ビス(ヒドロカルビルジチオ)-1,3,4-チアジアゾール類であり、それらの多くは商業製品として入手可能である。そのような化合物は一般的には既知の工程によりヒドラジンおよび二硫化炭素から合成される。例えば、米国特許番号2,749,311、2,760,933、2,765,289、2,850,453、2,910,439、3,663,561、3,862,798、3,840,549、および4,097,387を参考のこと。

【0435】銅腐食の他の適当な抑制剤には、エーテルアミン類、ポリエトキシ化された化合物、例えばエトキシ化されたアミン類、エトキシ化されたフェノール類、およびエトキシ化されたアルコール類、並びにイミダゾリン類が包含される。これらの型の物質は当技術の専門家に既知であり、そして多くのそのような物質は商業製品として入手可能である。

#### 【0436】成分h) - ホウ素含有添加剤

ホウ素含有添加剤成分は好適には油性添加剤成分であるが、基質油中の安定性分散液を形成するのに十分なほど微細分割されているホウ素含有成分を効果的に使用することもできる。後者の型のホウ素含有成分の例には、微細分割されている無機オルトホウ酸塩類、例えばホウ酸リチウム、ホウ酸ナトリウム、ホウ酸カリウ

ム、ホウ酸マグネシウム、ホウ酸カルシウム、ホウ酸アンモニウムなどが包含される。

【0437】油溶性ホウ素含有成分には、ホウ素処理された無灰分散剤（しばしばホウ酸処理された無灰分散剤と称されている）およびホウ素の酸類のエステル類が包含される。ホウ素処理された無灰分散剤の例およびそれらの製造方法は文献中にたくさん記されている。例えば、米国特許番号3,087,936、3,254,025、3,281,428、3,282,955、3,533,945、3,539,633、3,658,836、3,697,574、3,703,536、3,704,308、4,025,445および4,857,214の開示を参照のこと。同様に、文献にはホウ酸類の油溶性エステル類およびそれらの製造方法の例もたくさん記されている。例えば、米国特許番号2,866,811、2,931,774、3,009,797、3,009,798、3,009,799、3,014,061、および3,092,586の開示を参照のこと。

#### 【0438】他の任意の添加剤成分

本発明の油性流体および添加剤濃縮物は、添加剤成分により全体的組成物に付与することのできる性質に関与する追加成分を含有することができそして好適には含有するであろう。そのような成分の性質は、最終的な油性組成物（潤滑剤または機能性流体）が受ける特定用途により大きく支配されるであろう。これらの他の添加剤の一部を以下に記す。

【0439】A) 補助的な燐含有の抗摩耗および/または極圧剤 補助的な金属を含まない燐含有の抗摩耗および/または極圧剤を本発明の組成物中で使用することができる。そのような化合物はほとんどが部分的にまたは完全にエステル化された燐の酸類であり、そして例えば燐酸エステル類、亜燐酸エステル類、ホスホン酸エステル類、ホスホナイト類、およびそれらの種々の硫黄類似体が包含される。例には、亜燐酸モノヒドロカルビル、燐酸モノヒドロカルビル、モノー、ジー、トリー、およびテトラチオ亜燐酸モノヒドロカルビル、モノー、ジー、トリー、およびテトラチオ燐酸モノヒドロカルビル、亜燐酸ジヒドロカルビル、燐酸ジヒドロカルビル、モノー、ジー、トリー、およびテトラチオ亜燐酸ジヒドロカルビル、モノー、ジー、トリー、およびテトラチオ燐酸ジヒドロカルビル、亜燐酸トリヒドロカルビル、燐酸トリヒドロカルビル、モノー、ジー、トリー、およびテトラチオ亜燐酸トリヒドロカルビル、燐酸トリヒドロカルビル、モノー、ジー、トリー、およびテトラチオ燐酸トリヒドロカルビル、種々のホスホン酸およびチオホスホン酸ヒドロカルビル類、種々のヒドロカルビルホスホナイト類およびチオホスホナイト類並びにポリ燐酸およびポリチオ燐酸類の同様な油溶性誘導体類が包含される。そのような化合物の数種の個々の例は、燐酸トリクレシル、亜燐酸トリブチル、亜燐酸トリフェニル、燐酸

トリー（2-エチルヘキシル）、チオ亜燐酸ジヘキシル、ブチルホスホン酸ジイソオクチル、燐酸トリシクロヘキシル、燐酸クレシルジフェニル、亜燐酸トリス（2-ブトキシエチル）、ジチオ燐酸ジイソプロピル、テトラチオ燐酸トリス（トリデシル）、燐酸トリス（2-クロロエチル）、および同様な化合物である。

【0440】B) 補助的な無灰分散剤 種々の追加無灰分散剤のいずれでも本発明の組成物中で使用することができる。これらには、カルボン酸無灰分散剤、重合体状ポリアミン分散剤、およびこれらの型の後処理された分散剤が包含される。上記の全てのそのような物質である。

【0441】C) 酸化防止剤 多くの油性組成物は、組成物を空気の下で、特に高温において、早期変性から保護するための一般的量の1種以上の酸化防止剤を含有するであろう。典型的な酸化防止剤には、遮蔽されたフェノール系酸化防止剤、第二級芳香族アミン酸化防止剤、硫化フェノール系酸化防止剤、油溶性の銅化合物、および燐含有酸化防止剤が包含される。

【0442】例示用の立体的に遮蔽されたフェノール系酸化防止剤には、オルト-アルキル化されたフェノール系化合物、例えば2,6-ジターシャリー-ブチルフェノール、4-メチル-2,6-ジターシャリー-ブチルフェノール、2,4,6-トリターシャリー-ブチルフェノール、2-ターシャリー-ブチルフェノール、2,6-ジイソプロピルフェノール、2-メチル-6-ターシャリー-ブチルフェノール、2,4-ジメチル-6-ターシャリー-ブチルフェノール、4-(N,N-ジメチルアミノメチル)-2,6-ジターシャリー-ブチルフェノール、4-エチル-2,6-ジターシャリー-ブチルフェノール、2-メチル-6-スチリルフェノール、2,6-ジスチリル-4-ニルフェノール、並びにそれらの類似体類および同族体類が包含される。2種以上のそのような単核フェノール系化合物も適している。

【0443】メチレン-架橋されたアルキルフェノール類も有用であり、そしてそれらは単独でまたは互いに組み合わせられて或いは立体的に遮蔽された架橋されていないフェノール系化合物と組み合わせられて使用することができる。例示用のメチレン架橋された化合物には、4,4'-メチレンビス(6-ターシャリー-ブチル-ο-クレゾール)、4,4'-メチレンビス(2-ターシャリー-アミル-ο-クレゾール)、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-ターシャリー-ブチルフェノール)、4,4'-メチレンビス(2,6-ジターシャリー-ブチルフェノール)、および同様な化合物が包含される。例えば米国特許番号3,211,652中に記載されているものの如きメチレン-架橋されたアルキルフェノール類の混合物が好適である。

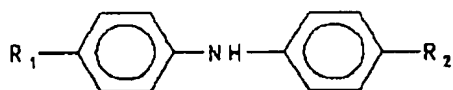
【0444】アミン酸化防止剤、特に油溶性の芳香族第

二級アミン類、を使用することができる。芳香族第二級モノアミン類が好適であるが、芳香族第二級ポリアミン類も適している。例示用の芳香族第二級モノアミン類には、ジフェニルアミン、それぞれが約16個までの炭素原子を有する1もしくは2個のアルキル置換基を含有しているアルキルジフェニルアミン類、フェニル- $\alpha$ -ナフチルアミン、フェニル- $\beta$ -ナフチルアミン、それぞれが約16個までの炭素原子を有する1もしくは2個のアルキルまたはアラルキル基を含有しているアルキル-またはアラルキル-置換されたフェニル- $\alpha$ -ナフチルアミン、それぞれが約16個までの炭素原子を有する1もしくは2個のアルキルまたはアラルキル基を含有しているアルキル-またはアラルキル-置換されたフェニル- $\beta$ -ナフチルアミン、並びに同様な化合物が包含される。

【0445】好適な型の芳香族アミン酸化防止剤は、一般式

【0446】

【化6】



【0447】【式中、R<sub>1</sub>は炭素数が8-12の（より好適には8もしくは9の）アルキル基（好適には分枝鎖状アルキル基）であり、そしてR<sub>2</sub>は水素原子または炭素数が8-12の（より好適には8もしくは9の）アルキル基（好適には分枝鎖状アルキル基）である】のアルキル化されたジフェニルアミンである。最も好適には、R<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>は同じである。そのような好適な一化合物は主として4,4'-ジノニルジフェニルアミン（すなわち、ビス(4-ノニルフェニル)アミン）であると理解されている物質であるナウガルベ4381として商業的に入手可能であり、ここでノニル基は分枝鎖状である。

【0448】本発明の組成物中に含むための他の有用な型の酸化防止剤は、例えば一塩化硫黄をフェノール類の液体混合物-フェノール類の混合物の少なくとも約50重量%は1種以上の反応性の遮蔽されたフェノール類からなっている-と1モルの反応性の遮蔽されたフェノール当たり0.3-0.7グラム原子の一塩化硫黄を与えるような割合で反応させて液体生成物を生成することにより製造されるような1種以上の液体の部分的な硫化フェノール系化合物である。そのような液体生成物組成物の製造において有用な典型的なフェノール混合物には、約75重量%の2,6-ジ-ターシャリーブチルフェノール、約10%の2-ターシャリーブチルフェノール、約13%の2,4,6-トリ-ターシャリーブチルフェノール、および約2%の2,4-ジ-ターシャリーブチルフェノールを含有している混合物が包含される。反応は発熱性であり、従って好適には15-70℃の範囲内に、最も好適には40℃-60℃の間に、保

たれる。

【0449】異なる酸化防止剤の混合物を使用することもできる。適当な一混合物は(i) 25℃において液体状態である少なくとも3種の立体的に遮蔽されたターシャリーブチル化された1価フェノール類、(ii) 少なくとも3種の立体的に遮蔽されたターシャリーブチル化されたメチレン-架橋されたポリフェノール類、および(iii) 少なくとも1種のビス(4-アルキルフェニル)アミン、ここでアルキル基は炭素数が8-12の分枝鎖状アルキル基である、の組み合わせを含んでおり、(i)、(ii) および(iii) の重量基準の割合は1重量部の成分(iii) 当たり3.5-5.0部の成分(i) および0.9-1.2部の成分(ii) の範囲に入るものである。

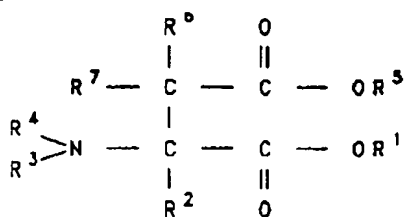
【0450】D) 錯抑制剤 本発明の組成物は適当量の錯抑制剤を含有することもできる。これは、第一鉄金属表面の腐食を抑制する性質を有する単独化合物または化合物類の混合物であることができる。そのような物質には、油溶性のモノカルボン酸類、例えば2-エチルヘキサノ酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、ベヘン酸、セロン酸など、並びに例えばタール油脂脂肪酸類、オレイン酸、またはリノレン酸から製造されたものの如き二量体および三量体酸類を含む油溶性のポリカルボン酸類が包含される。他の適当な腐食抑制剤には、アルケニル基の炭素数が10以上のアルケニル琥珀酸類、例えばテトラプロベニル琥珀酸、テトラデセニル琥珀酸、およびヘキサデセニル琥珀酸、600-3000の分子量範囲の長鎖 $\alpha$ ,  $\omega$ -ジカルボン酸類、および他の同様な物質が包含される。この型の生成物は最近では、例えばウィツコ・ケミカル・コーポレーションのフムコ・ケミカル・ディヴィジョンによりヒストレン商標でそしてエメリー・ケミカルズによりエンボロ商標で販売されている二量体および三量体酸類の如く種々の商業源から入手可能である。他の有用な型の酸性腐食抑制剤は、アルケニル基中の炭素数が8-24のアルケニル琥珀酸類と例えばポリグリコール類の如きアルコール類との半エステル類である。そのようなアルケニル琥珀酸類の対応する半アミド類も有用である。酸性形で加えられるが、これらのカルボン酸型腐食抑制剤のカルボン酸基の一部または全部を組成物中に存在している過剰量のアミンにより中和することもできる。他の適当な腐食抑制剤には、エーテルアミン類、酸ホスフェート類、アミン類、ポリエトキシル化された化合物、例えばエトキシル化されたアミン類、エトキシル化されたフェノール類、およびエトキシル化されたアルコール類、並びにイミダゾリン類が包含される。これらの型の物質は当技術の専門家には既知であり、そして多くのこのような物質は商業製品として入手可能である。

【0451】他の有用な腐食抑制剤は、式：



【0452】

【化7】



【0453】【式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$ および $\text{R}^7$ のそれぞれは独立して水素原子または炭素数が1-30のヒドロカルビル基であり、そして $\text{R}^3$ および $\text{R}^4$ のそれぞれは独立して水素原子、炭素数が1-30のヒドロカルビル基、または炭素数が1-30のアシル基である】により表されるアミノ琥珀酸類またはそれらの誘導体類である。ヒドロカルビル基の形状である時には、基 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$ および $\text{R}^7$ は例えばアルキル、シクロアルキルまたは芳香族含有基であることができる。好適には、 $\text{R}^1$ および $\text{R}^5$ は炭素数が1-20の同一もしくは異なる直鎖もしくは分枝鎖状の炭化水素基である。最も好適には、 $\text{R}^1$ および $\text{R}^5$ は炭素数が3-6の飽和炭化水素基である。ヒドロカルビル基の形状である時には、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ もしくは $\text{R}^4$ のいずれか、 $\text{R}^6$ および $\text{R}^7$ は好適には同一もしくは異なる直鎖もしくは分枝鎖状の飽和炭化水素基である。好適には、 $\text{R}^1$ および $\text{R}^6$ が炭素数が3-6の同一もしくは異なるアルキル基であり、 $\text{R}^2$ が水素原子であり、そして $\text{R}^3$ または $\text{R}^4$ のいずれかが炭素数が15-20のアルキル基または炭素数が2-10の飽和もしくは不飽和カルボン酸から誘導されるアシル基である、アミノ琥珀酸のジアルキルエステルが使用される。

【0454】最も好適なアミノ琥珀酸誘導体類は、 $\text{R}^1$ および $\text{R}^6$ がイソブチルであり、 $\text{R}^2$ が水素原子であり、 $\text{R}^3$ がオクタデシルおよび/またはオクタデセニルであり、そして $\text{R}^4$ が3-カルボキシ-1-オキソ-2-プロペニルである、上記式のアミノ琥珀酸のジアルキルエステルである。そのようなエステル中では、 $\text{R}^6$ および $\text{R}^7$ は最も好適には水素原子である。

【0455】E) 発泡防止剤 適当な発泡防止剤には、シリコーン類および有機重合体類、例えばアクリレート重合体類、が含まれる。種々の発泡防止剤が、H. T. ケルナー(Kerner)による発泡調節剤(Foam Control Agents)(ノイエス・データ・コーポレーション、1976、125-176頁)中に記載されている。例えば液体ジアルキルシリコーン重合体の如きシリコーン型発泡防止剤と種々の他の物質との混合物も有効である。典型的なそのような混合物は、アクリレート重合体と混合されたシリコーン類、1種以上のアミン類と混合されたシリコーン類、および1種以上のアミンカルボキシレート類と混合されたシリコーン類である。

【0456】F) 摩擦調節剤 これらの物質には、例えば米国特許番号4,356,097中に開示されているアルキルホスホネート類、ヨーロッパ特許公告番号20037中に開示されているアンモニアまたはアルキルモノアミン類から誘導された脂肪酸ヒドロカルビル置換されたスクシンイミド類、米国特許4,105,571中に開示されている二量体酸エステル類、およびオレアミドが含まれる。そのような添加剤は、使用時には、一般的に0.1-3重量%の量で存在している。オレイン酸グリセロールが燃料経済性添加剤の他の例であり、そしてこれらは一般的には例えば調合油の重量を基にして0.05-1重量%の如き非常に少量で存在している。

【0457】他の適当な摩擦調節剤には、脂肪酸アミン類またはエトキシ化された脂肪酸アミン類、脂肪酸脂肪酸アミド類、脂肪酸カルボン酸類、脂肪酸カルボン酸エステル類、脂肪酸カルボン酸エステル-アミド類、脂肪酸燐酸エステル類、脂肪酸チオホスホン酸エステル類、脂肪酸チオ燐酸エステル類、などが含まれ、ここで脂肪酸基は一般的には約8個の炭素原子を含有しており、化合物を適度に油溶性にしている。

【0458】本発明の実施において使用できる望ましい摩擦調節添加剤組み合わせはヨーロッパ特許公告番号389,237中に記載されている。この組み合わせは長鎖スクシンイミド誘導体および長鎖アミドの使用を含んでいる。

【0459】G) 密封膨潤剤 組成物の密封性能(エラストマー相溶性)を改良するために、添加剤を本発明の組成物中に加えることができる。この型の既知物質には、ジアルキルジエステル類、例えばセバシン酸ジオクチル、適当な粘度の芳香族炭化水素類、例えばバナゾルAN-3N、例えばルブリゾル730の如き生成物、例えばヘンケル・コーポレーションのエメリー・グループからのエメリー2935、2936、および2939エステル類、並びにハトコ・コーポレーションからのハトコル2352、2962、2925、2938、2939、2970、3178、および4322ポリオールエステル類の如きポリオールエステル類が含まれる。一般的に述べると、最も適しているジエステル類には、 $\text{C}_8$ - $\text{C}_{13}$ アルカノール類のアジピン酸エステル類、アゼライン酸エステル類、およびセバシン酸エステル類(またはそれらの混合物)、並びに $\text{C}_4$ - $\text{C}_{13}$ アルカノール類のフタル酸エステル類(またはそれらの混合物)が含まれる。2種以上の型のジエステル類の混合物(例えばジアルキルアジピン酸エステル類およびジアルキルアゼライン酸エステル類、など)を使用することもできる。そのような物質の例には、アジピン酸、アゼライン酸、およびセバシン酸のn-オクチル、2-エチルヘキシル、イソデシル、およびトリデシルジエステル類、並びにフタル酸のn-ブチル、イソブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ウンデ

シル、ドデシル、およびトリデシルジエステル類が包含される。

【0460】H) 粘度指数改良剤 要求される粘度等級により、潤滑剤組成物は1種以上の粘度指数改良剤（しばしば溶媒または担体流体中溶液の形状で供給される重合体状物質）を含有することができる。そのような使用に関して知られている多数の型の物質の中には、例えば窒素-含有重合体とグラフトされている炭化水素重合体、オレフィン重合体、例えばポリブテン、エチレン-プロピレン共重合体、水素化された重合体並びにスチレンとイソブレンおよび/またはブタジエンとの共重合体および三元共重合体、アルキルアクリレート類またはアルキルメタクリレート類の重合体、アルキルメタクリレート類とN-ビニルピロリドンまたはジメチルアミノアルキルメタクリレートとの共重合体、さらにアルコールまたはアルキレンポリアミンと反応することもできるエチレン-プロピレンと例えば無水マレイン酸の如き活性単量体との後-グラフト化された重合体、並びにアルコールおよび/またはアミン類で後-処理されたスチレン/無水マレイン酸重合体がある。

【0461】本発明の組成物中での使用に適している分散剤の活性および粘度指数改良剤を組み合わせた分散剤粘度指数改良剤は、例えば、米国特許番号3,702,300、4,068,056、4,068,058、4,089,794、4,137,185、4,146,489、4,149,984、4,160,739、および4,519,929中に記載されている。

【0462】I) 注入点抑制剤 本発明の組成物中に含有できる他の有用な型の添加剤は1種以上の注入点抑制剤である。組成物の低温性質を改良するための油性組成物中での注入点抑制剤の使用は当技術では既知である。例えば、C. V. スモールヒア (Smallheer) および R. ケネディ・スミス (Kennedy Smith) による潤滑剤添加剤 (Lubricant Additives) (レジュス-ハイルス・カンパニー・パブリッシャーズ、クリーブランド、オハイオ、1967)、C. T. ボナー (Boner) によるギアおよびトランスミッション潤滑剤 (Gear and Transmission Lubricant) (レインホルド・パブリッシング・コーポレーション、ニューヨーク、1964)、並びに M. W. ランネイ (Ranney) による潤滑剤添加剤 (Lubricant Additives) (ノイエス・データ・コーポレーション、ニュージャージー、1973) の書籍を参照のこと。本発明の組成物中で注入点抑制剤として満足のいくように機能する型の化合物の中には、ポリメタクリレート類、ポリアクリレート類、ハロパラフィンワックスと芳香族化合物との縮合生成物、並びにビニルカルボキシレート重合体がある。フマル酸ジアルキル、脂肪酸のビニルエステルおよびビニルアルキルエステルを重合することにより製造された三元共重合体も注入点抑制剤として有用である。そのような重合体の製造技術およびそれらの使用は米国特

許番号3,250,715中に開示されている。

【0463】J) 他の金属腐食抑制剤 例えば鉛、カドミウム、アルミニウム、マグネシウム、銀、亜鉛およびそれらの合金などの如き金属類を保護するために、特殊な腐食抑制剤を使用することができる。これらには、例えば没食子酸エステル類およびフタル酸エステル類の如き物質が包含される。

【0464】多くの他の型の添加剤を該組成物中で使用できるため、本発明の組成物中で使用できる他の添加剤に関する上記の記載は限定しようとするものではない。そのような他の添加剤が本発明の組成物の性能を過度に妨害しないことおよびそれらがここで使用されている添加剤との適当な相容性を示すことだけが条件である。

【0465】K) 遊離アミン 本発明の組成物中で使用できる遊離アミン類は、アミン類が油性である限り、以上で燐酸もしくはチオ燐酸類の部分的エステル類のアミン塩類に関してまたはカルボン酸類のアミン塩類に関して挙げられているアミン類のいずれかであることができる。種々のアミン類の中で、好適な型はアルキル第一級モノアミン類、およびアルケニル第一級モノアミン類、特に炭素数が6-24のもの、である。そのようなアミン類の例には、ヘキシルアミン、オクチルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、ウンデシルアミン、ドデシルアミン、トリデシルアミン、テトラデシルアミン、ペンタデシルアミン、ヘキサデシルアミン、ヘプタデシルアミン、オクタデシルアミン、エイコシルアミン、ドコシルアミン、テトラコシルアミン、オレイルアミン、ココアミン、ソイアミン、C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub> 第三級アルキル第一級アミン、およびC<sub>22</sub>-C<sub>24</sub> 第三級アルキル第一級アミンが包含される。

【0466】一般的に述べると、組成物中で使用される遊離アミンは、燐酸のアミン塩もしくはカルボン酸のアミン塩または両者の生成において使用されるアミンに対応するものである。

【0467】「遊離アミン」という語は、添加剤濃縮物または潤滑油もしくは機能性流体組成物を製造する配合器または混合容器中に充填される際のアミンの形を称している。遊離アミンの一部または全部が例えば酸性添加剤成分の如き製造しようとする生成物中で使用される他の成分類と錯体生成することもまたは反応することもできる。従って、「遊離アミン」という語はアミンが遊離のままではなければならないということの意味したりまたは意図したりするものではなく、その全部または一部が錯体生成せずして反応しないままであることもできるが、これは条件ではない。

【0468】基質油類

本発明の添加剤組み合わせ物は、多種の潤滑剤および機能性流体中に適当な活性成分濃度を与えるのに有効な量で加えることができる。基質油は石油（またはタール砂、石炭、けつ岩、など）から誘導された潤滑用粘度の

炭化水素油であることができるだけでなく、例えば天然油などの如き適当な粘度の天然油類、および例えば水素化されたポリオレフィン油類の如き合成油類、ポリ- $\alpha$ -オレフィン類（例えば、水素化されたまたは水素化されていない $\alpha$ -オレフィンオリゴマー類、例えば水素化されたポリ-1-デセン）、ジカルボン酸類のアルキルエステル類、ジカルボン酸類の複合エステル類、ポリグリコールおよびアルコール、炭酸または磷酸のアルキルエステル類、ポリシリコン類、フルオロ炭化水素油類、並びにいずれかの割合の鉱油、天然油および/または合成油の混合物、であることもできる。この開示用の「基質油」という語には前記の全てが含まれる。

【0469】本発明の添加剤組み合わせ物は従って潤滑油および機能性流体組成物、例えば自動車用クランクケース潤滑油、自動車用トランスミッション流体、ギア油、水圧油、切削油、などの中で使用することができ、そこでは潤滑用粘度の基質油は鉱油、合成油、例えば植物性油の如き天然油、または例えば鉱油および合成油の混合物の如きそれらの混合物である。

【0470】適当な鉱油類には、湾岸、大陸中央部、ペンシルバニア、カリフォルニア、アラスカ、中東部、北海などを含むいずれかの源の粗製油から精製された適当な粘度のものが包含される。標準的な精製操作を鉱油の加工において使用することができる。本発明の組成物中で有用な一般的な型の石油類の中には、ソルベントヌートラル、ブライトストック、シリンドーストック、残油、水素化分解されたベースストック、ペール油を含むパラフィン油、並びに抽出されたナフテン系油がある。そのような油類およびそれらの配合物類は、当技術の専門家に広く知られている多くの一般的な技術により製造される。

【0471】上記の如く、基質油は本質的に1種以上の合成油類からなることもでき、または1種以上の合成油の一部を含むこともできる。適当な合成油類の中には、 $C_2-C_{12}$ オレフィン類のホモおよび共重合体類、モノアルコール類およびポリオール類の両者のカルボン酸エステル類、ポリエーテル類、シリコン類、ポリグリコール類、シリケート類、アルキル化された芳香族類、炭酸エステル類、チオ炭酸エステル類、オルト蠟酸エステル類、磷酸エステル類および亜磷酸エステル類、ホウ酸エステル類、並びにハロゲン化された炭化水素類がある。そのような油類の代表は、 $C_2-C_{12}$ モノオレフィン系炭化水素類のホモおよび共重合体類、アルキル化されたベンゼン類（例えば、ドデシルベンゼン類、ジドデシルベンゼン類、テトラドデシルベンゼン類、ジノニルベンゼン類、ジ-(2-エチルヘキシル)ベンゼン類、ワックス-アルキル化されたナフタレン類）、並びにポリフェニル類（例えば、ピフェニル類、ターフェニル類）である。

【0472】末端ヒドロキシル基がエステル化、エーテ

ル化などにより改変されている酸化アルキレン重合体類並びにそれらの共重合体および誘導体類が他の群の合成油類を構成している。これらの例は、例えば酸化エチレンもしくは酸化プロピレンの如き酸化アルキレンの重合により製造された油類、並びにこれらのポリオキシアルキレン重合体類のアルキルおよびアリールエステル類（例えば、1000の平均分子量を有するメチルポリイソプロピレングリコールエーテル、500-1000の分子量を有するポリエチレングリコールのジフェニルエーテル、1000-1500の分子量を有するポリプロピレングリコールのジエチルエーテル）または $C_3-C_6$ 脂肪酸エステル類と混合されたそれらのモノおよびポリカルボン酸エステル類、例えば酢酸エステル、またはテトラエチレングリコールの $C_{13}$ オキソ酸ジエステルである。

【0473】他の適当な群の合成油類は、ジカルボン酸類（例えば、フタル酸、琥珀酸、マレイン酸、アゼライン酸、スベリン酸、セバシン酸、フマル酸、アジピン酸、リノール酸二量体）と種々のアルコール類（例えば、ブチルアルコール、ヘキシルアルコール、ドデシルアルコール、2-エチルヘキシルアルコール、エチレングリコール）とのエステル類を含んでいる。これらのエステル類の個々の例には、アジピン酸ジブチル、アジピン酸ジ(2-エチルヘキシル)、アジピン酸ジドデシル、アジピン酸ジ(トリデシル)、セバシン酸ジ(2-エチルヘキシル)、セバシン酸ジラウリル、フマル酸ジ-n-ヘキシル、セバシン酸ジオクチル、アゼライン酸ジイソオクチル、アゼライン酸ジイソデシル、フタル酸ジオクチル、フタル酸ジデシル、セバシン酸ジ(エイコシル)、リノール酸二量体の2-エチルヘキシルジエステル、並びに1モルのセバシン酸を2モルのテトラエチレングリコールおよび2モルの2-エチルヘキサン酸と反応させることにより製造された複合エステルが含まれる。

【0474】使用できる他のエステル類には、 $C_3-C_{18}$ モノカルボン酸類およびポリオール類並びにポリオールエーテル類、例えばネオペンチルグリコール、トリメチロールプロパン、ペンタエリトリットおよびジペンタエリトリットから製造されたものが包含される。トリベラルゴン酸トリメチロールプロパン、テトラカブロン酸ペンタエリトリット、トリメチロールプロパン、カプリル酸およびセバシン酸から製造されたエステル、並びに $C_4-C_{14}$ ジカルボン酸および1種以上の例えばアゼライン酸もしくはセバシン酸から誘導されたものの如き脂肪族の2価 $C_3-C_{12}$ アルコール類および2,2,4-トリメチル-1,6-ヘキサジオールから誘導されたポリエステル類が例として挙げられる。

【0475】ケイ素を基にした基質油、例えばポリアルキル、ポリアリール、ポリアルコキシ、またはポリアリールオキシシロキサン油類並びに珪酸エステル油類（例えば、珪酸テトラエチル、珪酸テトライソプロ

ビル、珪酸テトラ-（2-エチルヘキシル）、珪酸テトラ-（p-ターシャリーブチルフェニル）、ポリ（メチルシロキサン類、およびポリ（メチルフェニル）シロキサン類）が、他の群の合成潤滑剤を構成している。他の合成潤滑油には、燐-含有酸類の液体エステル類（例えば、燐酸トリクレシル、燐酸トリオクチル、亜燐酸トリフェニル、およびデカンホスホン酸のジエチルエステル）が包含される。

【0476】基質油としてまたは基質油の成分として有用なものは、 $C_6-C_{16}$   $\alpha$ -オレフィン類の水素化されたもしくは水素化されていない液体オリゴマー類、例えば1-デセンから製造された水素化されたもしくは水素化されていないオリゴマー類、である。そのような液体オリゴマー性1-アルケン炭化水素類の製造方法は既知でありそして文献中に報告されている。例えば、米国特許番号3,749,560、3,763,244、3,780,128、4,172,855、4,218,330、4,902,846、4,906,798、4,910,355、4,911,758、4,935,570、4,950,822、4,956,513、および4,981,578を参照のこと。さらに、この型の水素化された1-アルケンオリゴマー類は、例えば商標表示エチルフロ162、エチルフロ164、エチルフロ166、エチルフロ168、エチルフロ170、エチルフロ174、およびエチルフロ180ポリ- $\alpha$ -オレフィン油類（エチル・コーポレーション、エチル・カナダ・リミテッド、エチル S. A.）の下で商業製品として入手可能である。ある基質油の粘度を調節するために、そのような物質の配合物を使用することもできる。適当な1-アルケンオリゴマー類は他の供給業者からも入手可能である。既知の如く、この型の水素化されたオリゴマー類はたとえ含んでいたとしても少量の残存エチレン系不飽和だけを含有している。

【0477】好適なオリゴマー類は、フリーデル-クラフツ触媒（特に水または $C_{1-20}$  アルカノールで促進された三弗化ホウ素）の使用により製造され、その後このようにして製造されたオリゴマーを例えば前記の米国特許に記されているような工程を使用して接触水素化する。

【0478】水素化で適当な油性液体を与える1-アルケン炭化水素類を製造するために使用できる他の触媒系には、チーグラー触媒、例えばシリカまたはアルミナ担体上のエチルアルミニウムセスキクロライドと四塩化チタン、アルミニウムアルキル触媒、酸化クロム触媒、並びに三弗化ホウ素触媒オリゴマー化後に有機過酸化物処

理が行われる系が包含される。

【0479】本発明に従うと、適当な粘度を有する他の油性物質と組み合わせられた1種以上の液体の水素化された1-アルケンオリゴマーの配合物も、生じた配合物が適当な相容性を有しておりそして望ましい物理的性質を有する限り、使用することができる。

【0480】基質油としてまたは基質油の成分として使用できる典型的な天然油には、ヒマシ油、オリーブ油、落花生油、なたね油、トウモロコシ油、ごま油、綿実油、大豆油、ひまわり油、サフラワー油、麻油、アマニ油、桐油、オイチシカ油、ジョジョバ油、およびメドウフォーム油が包含される。そのような油は希望により部分的にまたは完全に水素化されていてもよい。

【0481】本発明の組成物中で使用される基質油が（i）1種以上の鉱油、（ii）1種以上の合成油、（iii）1種以上の天然油、または（iv）（i）と（ii）、もしくは（i）と（iii）、もしくは（ii）と（iii）、もしくは（i）（ii）と（iii）の配合物からなることができるという事実は、これらの種々の型の油が必ずしも互いに等量であることを意味するものではない。ある型の基質油を、それらが有している例えば高温安定性、非-燃焼性または特定金属類（例えば銀もしくはカドミウム）に対する非腐食性の如き特定性質のためにある組成物中で使用することができる。他の組成物中では、他の型の基質油が入手性または低価格の理由のために好適であるかもしれない。従って、専門技術者は上記で論じられている種々の型の基質油を本発明の組成物中で使用することができるがそれらは各場合とも互いに機能的に等しい必要がないことを認識するであろう。

#### 【0482】割合および濃度

一般的には、本発明の添加剤組成物の成分類は油性液体（例えば潤滑油および機能性流体）中で基質油または流体の性能特性および性質を改良するのに充分な少量で使用される。遊離アミンを使用する時には、使用量は最も好適には製造される完成添加剤濃縮物のpH（下記の如くして測定される）を4-9の範囲内にさせるのに充分な量である。他の成分類の量は例えば使用される基質油または流体の粘度特性、完成生成物中で希望される粘度特性、完成生成物が意図する作業条件、および完成生成物中で希望される性能特性の如き因子に従い変わるであろう。しかしながら、一般的に述べると、成分a-1）またはa-3）を使用する時には、基質油または流体中の下記の濃度（重量%）の成分類（活性成分類）が例示される：

	典型的範囲	好適範囲
P-およびB-cont g分散剤	1-7	2-5
S-cont g抗摩耗/E. P. 剤	2-6	3-4
P-cont g酸-エステルのアミン塩	0-3	0-2

ジチオ磷酸トリヒドロカルビル	0 - 3	0 - 2
カルボン酸のアミン塩	0 - 1	0.01 - 2
解乳化剤	0 - 1	0 - 0.2
Cu腐食抑制剤	0 - 0.5	0.01 - 0.2
補助的P-抗摩耗/E. P. 剤	0 - 0.7	0.05 - 0.4
補助的無灰分散剤	0 - 3	0 - 2
酸化防止剤	0 - 2	0 - 1
錆抑制剤	0 - 2	0.02 - 1
発泡防止剤	0 - 0.3	0.0002 - 0.1
摩擦改変剤	0 - 3	0 - 1
密封膨潤剤	0 - 20	0 - 10
粘度指数改良剤	0 - 20	0 - 15
注入点抑制剤	0 - 2	0 - 1
他の金属腐食抑制剤	0 - 1	0 - 0.5
遊離アミン	0 - 2	0.3 - 1

同様に、一般的に述べると、成分 a-2) または a-4) を使用する時には、基質油または流体中の下記の濃\*

\*度 (重量%) の成分類 (活性成分類) が例示される:

	典型的範囲	好適範囲
P-cont g 分散剤	1 - 7	2 - 5
S-cont g 抗摩耗/E. P. 剤	2 - 6	3 - 4
P-cont g 酸-エステルのアミン塩	0 - 3	0 - 2
ジチオ磷酸トリヒドロカルビル	0 - 3	0 - 2
カルボン酸のアミン塩	0 - 1	0.01 - 2
解乳化剤	0 - 1	0 - 0.2
Cu腐食抑制剤	0 - 0.5	0.01 - 0.2
B-cont g 添加剤	0 - 5	0 - 2
補助的P-抗摩耗/E. P. 剤	0 - 0.7	0.05 - 0.4
補助的無灰分散剤	0 - 3	0 - 2

酸化防止剤	0 - 2	0 - 1
錆抑制剤	0 - 2	0.02 - 1
発泡防止剤	0 - 0.3	0.0002 - 0.1
摩擦改変剤	0 - 3	0 - 1
密封膨潤剤	0 - 20	0 - 10
粘度指数改良剤	0 - 20	0 - 15
注入点抑制剤	0 - 2	0 - 1
他の金属腐食抑制剤	0 - 1	0 - 0.5
遊離アミン	0 - 2	0.3 - 1

希望により、個々の成分類を別個に基質油もしくは流体中に配合させることもでき、またはその中に種々の副組み合わせて配合させることもできる。さらに、そのような成分類を希釈剤中の別個溶液の形状で配合させることもできる。粘度指数改良剤および/または注入点抑制剤 (これらは多くの場合他の成分類と別に配合される) を除くと、本発明の添加剤濃縮物の使用により基質油中に他の選択された成分類を配合させることが好ましく、その理由はこれが配合操作を簡単にし、配合誤差の可能性を減じ、そして全体的濃縮物により付与される相容性お

よび溶解度特性の利点を有するからである。

【0483】本発明の添加剤濃縮物は個々の成分類を上記表中の濃度と一致する完成油または流体配合物を生成するのに比例している量で含有しているであろう。ほとんどの場合、添加剤濃縮物は濃縮物の取り扱いおよび配合を促進させるために1種以上の希釈剤、例えば軽質鉱油、を含有しているであろう。従って、50重量%までの1種以上の希釈剤または溶媒を含有している濃縮物を使用することができる。

【0484】本発明により供される油性液体は種々の用

途において使用することができる。例えば、それらはクランクケース潤滑剤、ギア油、水圧流体、手動式トランスミッション流体、自動車トランスミッション流体、切削および機械製作用流体、ブレーキ流体、衝撃吸収流体、熱移動流体、冷却油、および変圧油として使用することができる。組成物は自動車および工業用ギア油としての使用に特に適している。

#### 【0485】配合

調査または配合操作は比較的簡単であり、そして適当な容器中で、必要ならまたは望ましいなら乾燥不活性雰囲気を用いて、適当な割合の選択された成分類と一緒に混合することを含んでいる。当技術の専門家は、添加剤濃縮物および潤滑剤組成物を調査および配合するために適している工程を認識しておりそして熟知している。一般的には配合用タンクまたは容器への成分類の添加順序は、もちろん一定時間で配合しようとする成分類が互いに非相容性でないかまたは過度に反応性でない限り、厳密なものではない。例えば機械的攪拌装置の如き攪拌が配合操作を促進させるために望ましい。しばしば、成分類の添加中または添加後に温度を40-60℃にそして好適には約60℃以下に保つのに十分な熱を適用することが助けになる。同様に、高粘度成分類を容器に入れる前にでもそれらをより流動性としそしてそれにより配合容器中への添加を促進させそして生じる混合物をさらに攪拌または配合しやすくするために適当な温度に予備加熱することも時には助けになる。もちろん、配合操作中に使用される温度は相当量の熱変性または望ましくない化学的相互作用を起こさないように調節すべきである。

【0486】本発明の潤滑剤組成物を製造する時には、攪拌しながらそして穏やかな高温を適用しながら添加剤成分類を基質油中に加えることが一般的に望ましく、その理由はこれが成分類の油中への溶解および生成物の均一性の達成を促進させるからである。

【0487】下記の実施例は好適な添加剤濃縮物および該濃縮物を含有している油性組成物を説明するものである。これらの実施例は本発明を限定しようとするものではなく、そして限定するものと解釈すべきではない。

#### 【0488】実施例I

反応容器に38.0部の硫化イソブチレン、14.0部のジシクロペンタジエンとジチオリン酸-0,0-ジアルキルエステル（ここでモル基準でアルキル基の40%はイソプロピルであり、40%はイソブチルであり、そして20%は2-エチルヘキシルである）との反応により生じた生成物、4.76部の亜リン酸水素ジブチル、並びに1.75部のリン酸2-エチルヘキシルを充填した。この添加中に、反応容器の成分類を攪拌し、そして30℃に10分間保った。この混合物に6.0部のC<sub>12</sub>およびC<sub>14</sub>ターシャリーアルキルモノアミン類からなる生成物（プリメン<sup>®</sup>81Rアミン、ローム・アンド・ハース）を加え、そして混合物を熱を適用せずに20分間攪拌し

た。次に別の4.9部のこのターシャリーアルキルモノアミン生成物を加え、そして反応容器の内容物を50℃において連続的に攪拌しながら1時間保った。容器の内容物を40℃に冷却しながら、4.31部のオレイン酸および0.58部の発泡防止剤（M530、モンサント・カンパニー）を加えた。次に、熱を適用せずに、1.8部の2-ターシャリーードデシルジチオ-5-メルカプト-1,3,4-チアジアゾール、12.3部の上記の実施例44中の如くして製造されたホスホリル化されそしてホウ素処理された組成物、0.77部の酸化エチレン-酸化プロピレンブロック共重合体（プルオニックL-121解乳化剤、BASFコーポレーション）および11.53部の加工油を反応容器の内容物に加えた。生じた本発明の添加剤濃縮物を60分間攪拌して均質性を確実にした。

#### 【0489】実施例II

反応容器に38.3部の硫化イソブチレン、14.3部のジターシャリーノニルポリスルフィド、5.7部の亜リン酸水素ジブチル、0.1部のトリルトリアゾール、並びに2.9部のリン酸アミルを充填した。この添加中に、反応容器の成分類を攪拌し、そして30℃に10分間保った。この混合物に3.7部のC<sub>12</sub>およびC<sub>14</sub>ターシャリーアルキルモノアミン類からなる生成物（プリメン<sup>®</sup>81Rアミン、ローム・アンド・ハース）、3.7部のC<sub>18</sub>およびC<sub>18</sub>第一級アミン類、1.0部のオクチルアミン、並びに3.2部の加工油を加え、そして反応容器の内容物を連続的に攪拌しつつ50℃に1時間保ちながら混合物を20分間攪拌した。次に内容物を40℃に冷却しながら、0.6部のC<sub>38</sub>二量体酸、0.6部のカプリル酸、1.0部の発泡防止剤（M530）および3.2部の加工油を加えた。その後、熱を適用せずに、2.7部の2-ターシャリーードデシルジチオ-5-メルカプト-1,3,4-チアジアゾール、12.2部の上記の実施例44中の如くして製造されたホスホリル化されそしてホウ素処理された無灰分散剤、0.5部の酸化エチレン-酸化プロピレンブロック共重合体（プルオニックL-121解乳化剤、BASFコーポレーション）、2.9部のフェノール系酸化防止剤（エチル<sup>®</sup>酸化防止剤733）および3.4部の加工油を反応容器の内容物に加えた。生じた本発明の添加剤濃縮物を60分間攪拌した。

#### 【0490】実施例III

反応容器に35.8部の硫化イソブチレン、3.6部の亜リン酸水素ジブチル、18.9部のジシクロペンタジエンとジチオリン酸-0,0-ジアルキルエステル（ここでモル基準でアルキル基の40%はイソプロピルであり、40%はイソブチルであり、そして20%は2-エチルヘキシルである）との反応により生じた生成物、並びに1.7部のリン酸2-エチルヘキシルを充填した。この添加中に、反応容器の成分類を攪拌し、そして30℃に1

107

0分間保った。この混合物に3.9部のC<sub>18</sub>およびC<sub>18</sub>第一級アミン類、0.7部のオクチルアミン、並びに9.1部の加工油を加え、そして反応容器の内容物を連続的に攪拌しつつ50℃に1時間保ちながら混合物を20分間攪拌した。次に内容物を40℃に冷却しながら、0.7部のカプリル酸、0.7部のアクリレート共重合体(M544発泡防止剤)および5.8部の加工油を加えた。その後、熱を適用せずに、12.0部の上記の実施例44中の如くして製造されたホスホリル化されそしてホウ素処理された無灰分散剤、1.5部の2-ターシャリードデシルジチオ-5-メルカプト-1,3,4-チアジアゾール、0.8部の水素化されたヒマシ油エトキシレート(ケマックスHCO-5、ケマックス・インコーポレーテッド)、および4.8部の加工油を反応容器の内容物に加えた。生じた本発明の添加剤濃縮物を60分間攪拌した。

#### 【0491】実施例IV

反応容器に35.1部の硫化イソブチレン、3.8部の亜燐酸水素ジブチル、16.6部のジシクロペンタジエンとジチオ燐酸-0,0-ジアルキルエステル(ここでモル基準でアルキル基の40%はイソプロピルであり、40%はイソブチルであり、そして20%は2-エチルヘキシルである)との反応により生じた生成物、並びに1.0部の燐酸2-エチルヘキシルを充填した。この添加中に、反応容器の成分類を攪拌し、そして30℃に10分間保った。この混合物に3.3部のC<sub>18</sub>およびC<sub>18</sub>第一級アミン類、並びに8.3部の加工油を加え、そして反応容器の内容物を連続的に攪拌しつつ50℃に1時間保ちながら混合物を20分間攪拌した。次に内容物を40℃に冷却しながら、0.6部のカプリル酸、0.6部のアクリレート共重合体(M544発泡防止剤)および8.3部の加工油を加えた。その後、熱を適用せずに、12.8部の上記の実施例44中の如くして製造されたホスホリル化されそしてホウ素処理された無灰分散剤、1.3部の2-ターシャリードデシルジチオ-5-メルカプト-1,3,4-チアジアゾール、および8.3部の加工油を反応容器の内容物に加えた。生じた本発明の添加剤濃縮物を60分間攪拌した。

#### 【0492】実施例V

反応容器に38.0部の硫化イソブチレン、14.0部のジシクロペンタジエンとジチオ燐酸-0,0-ジアルキルエステル(ここでモル基準でアルキル基の40%はイソプロピルであり、40%はイソブチルであり、そして20%は2-エチルヘキシルである)との反応により生じた生成物、4.76部の亜燐酸水素ジブチル、並びに1.75部の燐酸2-エチルヘキシルを充填した。この添加中に、反応容器の成分類を攪拌し、そして30℃に10分間保った。この混合物に6.0部のC<sub>18</sub>およびC<sub>18</sub>ターシャリーアルキルモノアミン類からなる生成物(プリメン<sup>®</sup>81Rアミン)を加え、そして混合物を熱

108

を適用せずに20分間攪拌した。次に別の4.9部のこのターシャリーアルキルモノアミン生成物を加え、そして反応容器の内容物を50℃において連続的に攪拌しながら1時間保った。容器の内容物を40℃に冷却しながら、4.31部のオレイン酸および0.58部の発泡防止剤(M530)を加えた。次に、熱を適用せずに、1.8部の2-ターシャリードデシルジチオ-5-メルカプト-1,3,4-チアジアゾール、12.3部の上記の実施例51中の如くして製造されたホスホリル化された組成物、0.77部の酸化エチレン-酸化プロピレンブロック共重合体(プルオニックL-121解乳化剤)および11.53部の加工油を反応容器の内容物に加えた。生じた本発明の添加剤濃縮物を60分間攪拌して均質性を確実にした。

#### 【0493】実施例VI

反応容器に38.3部の硫化イソブチレン、14.3部のジターシャリーノニルポリスルフィド、5.7部の亜燐酸水素ジブチル、0.1部のトリルトリアゾール、並びに2.9部の燐酸アミルを充填した。この添加中に、反応容器の成分類を攪拌し、そして30℃に10分間保った。この混合物に3.7部のC<sub>18</sub>およびC<sub>18</sub>ターシャリーアルキルモノアミン類からなる生成物(プリメン<sup>®</sup>81Rアミン)、3.7部のC<sub>18</sub>およびC<sub>18</sub>第一級アミン類、1.0部のオクチルアミン、並びに3.2部の加工油を加え、そして反応容器の内容物を連続的に攪拌しつつ50℃に1時間保ちながら混合物を20分間攪拌した。次に内容物を40℃に冷却しながら、0.6部のC<sub>18</sub>二量体酸、0.6部のカプリル酸、1.0部の発泡防止剤(M530)および3.2部の加工油を加えた。その後、熱を適用せずに、2.7部の2-ターシャリードデシルジチオ-5-メルカプト-1,3,4-チアジアゾール、12.2部の上記の実施例51中の如くして製造されたホスホリル化された無灰分散剤、0.5部の酸化エチレン-酸化プロピレンブロック共重合体(プルオニックL-121解乳化剤)、2.9部のフェノール系酸化防止剤(エチル<sup>®</sup>酸化防止剤733)および3.4部の加工油を反応容器の内容物に加えた。生じた本発明の添加剤濃縮物を60分間攪拌した。

#### 【0494】実施例VII

反応容器に35.8部の硫化イソブチレン、3.6部の亜燐酸水素ジブチル、18.9部のジシクロペンタジエンとジチオ燐酸-0,0-ジアルキルエステル(ここでモル基準でアルキル基の40%はイソプロピルであり、40%はイソブチルであり、そして20%は2-エチルヘキシルである)との反応により生じた生成物、並びに1.7部の燐酸2-エチルヘキシルを充填した。この添加中に、反応容器の成分類を攪拌し、そして30℃に10分間保った。この混合物に3.9部のC<sub>18</sub>およびC<sub>18</sub>第一級アミン類、0.7部のオクチルアミン、並びに9.1部の加工油を加え、そして反応容器の内容物を連続的に

に攪拌しつつ50℃に1時間保ちながら混合物を20分間攪拌した。次に内容物を40℃に冷却しながら、0.7部のカプリル酸、0.7部のアクリレート共重合体(M544発泡防止剤)および5.8部の加工油を加えた。その後、熱を適用せずに、12.0部の上記の実施例51中の如くして製造されたホスホリル化された無灰分散剤、1.5部の2-ターシャリードデシルジチオ-5-メルカプト-1,3,4-チアジアゾール、0.8部の水素化されたヒマシ油エトキシレート(ケマックスHCO-5)、および4.8部の加工油を反応容器の内容物に加えた。生じた本発明の添加剤濃縮物を60分間攪拌した。

#### 【0495】実施例VIII

反応容器に35.1部の硫化イソブチレン、3.8部の亜燐酸水素ジブチル、16.6部のジシクロペンタジエンとジチオ燐酸-0,0-ジアルキルエステル(ここでモル基準でアルキル基の40%はイソプロピルであり、40%はイソブチルであり、そして20%は2-エチルヘキシルである)との反応により生じた生成物、並びに1.0部の燐酸2-エチルヘキシルを充填した。この添加中に、反応容器の成分類を攪拌し、そして30℃に10分間保った。この混合物に3.3部のC<sub>18</sub>およびC<sub>18</sub>第一級アミン類、並びに8.3部の加工油を加え、そして反応容器の内容物を連続的に攪拌しつつ50℃に1時間保ちながら混合物を20分間攪拌した。次に内容物を40℃に冷却しながら、0.6部のカプリル酸、0.6部のアクリレート共重合体(M544発泡防止剤)および8.3部の加工油を加えた。その後、熱を適用せずに、12.8部の上記の実施例51中の如くして製造されたホスホリル化された無灰分散剤、1.3部の2-ターシャリードデシルジチオ-5-メルカプト-1,3,4-チアジアゾール、および8.3部の加工油を反応容器の内容物に加えた。生じた本発明の添加剤濃縮物を60分間攪拌した。

#### 【0496】実施例IX

反応容器に38.0部の硫化イソブチレン、14.0部のジシクロペンタジエンとジチオ燐酸-0,0-ジアルキルエステル(ここでモル基準でアルキル基の40%はイソプロピルであり、40%はイソブチルであり、そして20%は2-エチルヘキシルである)との反応により生じた生成物、4.76部の亜燐酸水素ジブチル、並びに1.75部の燐酸2-エチルヘキシルを充填した。この添加中に、反応容器の成分類を攪拌し、そして30℃に10分間保った。この混合物に6.0部のC<sub>18</sub>およびC<sub>18</sub>ターシャリーアルキルモノアミン類からなる生成物(プリメン<sup>®</sup>81Rアミン)を加え、そして混合物を熱を適用せずに20分間攪拌した。次に別の4.9部のこのターシャリーアルキルモノアミン生成物を加え、そして反応容器の内容物を50℃において連続的に攪拌しながら1時間保った。容器の内容物を40℃に冷却しながら

ら、4.31部のオレイン酸および0.58部の発泡防止剤(M530)を加えた。次に、熱を適用せずに、1.8部の2-ターシャリードデシルジチオ-5-メルカプト-1,3,4-チアジアゾール、12.3部の上記の実施例140中の如くして製造されたホスホリル化されそしてホウ素処理された組成物、0.77部の酸化エチレン-酸化プロピレンブロック共重合体(プルオニックL-121解乳化剤)および11.53部の加工油を反応容器の内容物に加えた。生じた本発明の添加剤濃縮物を60分間攪拌して均質性を確実にした。

#### 【0497】実施例X

反応容器に38.3部の硫化イソブチレン、14.3部のジターシャリーノニルポリスルフィド、5.7部の亜燐酸水素ジブチル、0.1部のトリルトリアゾール、並びに2.9部の燐酸アミルを充填した。この添加中に、反応容器の成分類を攪拌し、そして30℃に10分間保った。この混合物に3.7部のC<sub>18</sub>およびC<sub>18</sub>ターシャリーアルキルモノアミン類からなる生成物(プリメン<sup>®</sup>81Rアミン)、3.7部のC<sub>18</sub>およびC<sub>18</sub>第一級アミン類、1.0部のオクチルアミン、並びに3.2部の加工油を加え、そして反応容器の内容物を連続的に攪拌しつつ50℃に1時間保ちながら混合物を20分間攪拌した。次に内容物を40℃に冷却しながら、0.6部のC<sub>18</sub>二量体酸、0.6部のカプリル酸、1.0部の発泡防止剤(M530)および3.2部の加工油を加えた。その後、熱を適用せずに、2.7部の2-ターシャリードデシルジチオ-5-メルカプト-1,3,4-チアジアゾール、12.2部の上記の実施例140中の如くして製造されたホスホリル化されそしてホウ素処理された無灰分散剤、0.5部の酸化エチレン-酸化プロピレンブロック共重合体(プルオニックL-121解乳化剤)、2.9部のフェノール系酸化防止剤(エチル<sup>®</sup>酸化防止剤733)および3.4部の加工油を反応容器の内容物に加えた。生じた本発明の添加剤濃縮物を60分間攪拌した。

#### 【0498】実施例XI

反応容器に35.8部の硫化イソブチレン、3.6部の亜燐酸水素ジブチル、18.9部のジシクロペンタジエンとジチオ燐酸-0,0-ジアルキルエステル(ここでモル基準でアルキル基の40%はイソプロピルであり、40%はイソブチルであり、そして20%は2-エチルヘキシルである)との反応により生じた生成物、並びに1.7部の燐酸2-エチルヘキシルを充填した。この添加中に、反応容器の成分類を攪拌し、そして30℃に10分間保った。この混合物に3.9部のC<sub>18</sub>およびC<sub>18</sub>第一級アミン類、0.7部のオクチルアミン、並びに9.1部の加工油を加え、そして反応容器の内容物を連続的に攪拌しつつ50℃に1時間保ちながら混合物を20分間攪拌した。次に内容物を40℃に冷却しながら、0.7部のカプリル酸、0.7部のアクリレート共重合体



111

(M544発泡防止剤)および5.8部の加工油を加えた。その後、熱を適用せずに、12.0部の上記の実施例140中の如くして製造されたホスホリル化されそしてホウ素処理された無灰分散剤、1.5部の2-ターシャリーードデシルジチオ-5-メルカプト-1,3,4-チアジアゾール、0.8部の水素化されたヒマシ油エトキシレート(ケマックスHCO-5)、および4.8部の加工油を反応容器の内容物に加えた。生じた本発明の添加剤濃縮物を60分間攪拌した。

#### 【0499】実施例XII

反応容器に35.1部の硫化イソブチレン、3.8部の亜燐酸水素ジブチル、16.6部のジシクロペンタジエンとジチオ燐酸-0,0-ジアルキルエステル(ここでモル基準でアルキル基の40%はイソプロピルであり、40%はイソブチルであり、そして20%は2-エチルヘキシルである)との反応により生じた生成物、並びに1.0部の燐酸2-エチルヘキシルを充填した。この添加中に、反応容器の成分類を攪拌し、そして30℃に10分間保った。この混合物に3.3部のC<sub>18</sub>およびC<sub>18</sub>第一級アミン類、並びに8.3部の加工油を加え、そして反応容器の内容物を連続的に攪拌しつつ50℃に1時間保ちながら混合物を20分間攪拌した。次に内容物を40℃に冷却しながら、0.6部のカプリル酸、0.6部のアクリレート共重合体(M544発泡防止剤)および8.3部の加工油を加えた。その後、熱を適用せずに、12.8部の上記の実施例140中の如くして製造されたホスホリル化されそしてホウ素処理された無灰分散剤、1.3部の2-ターシャリーードデシルジチオ-5-メルカプト-1,3,4-チアジアゾール、および8.3部の加工油を反応容器の内容物に加えた。生じた本発明の添加剤濃縮物を60分間攪拌した。

#### 【0500】実施例XIII

反応容器に38.0部の硫化イソブチレン、14.0部のジシクロペンタジエンとジチオ燐酸-0,0-ジアルキルエステル(ここでモル基準でアルキル基の40%はイソプロピルであり、40%はイソブチルであり、そして20%は2-エチルヘキシルである)との反応により生じた生成物、4.76部の亜燐酸水素ジブチル、並びに1.75部の燐酸2-エチルヘキシルを充填した。この添加中に、反応容器の成分類を攪拌し、そして30℃に10分間保った。この混合物に6.0部のC<sub>12</sub>およびC<sub>14</sub>ターシャリーアルキルモノアミン類からなる生成物(プリメン<sup>®</sup>81Rアミン)を加え、そして混合物を熱を適用せずに20分間攪拌した。次に別の4.9部のこのターシャリーアルキルモノアミン生成物を加え、そして反応容器の内容物を50℃において連続的に攪拌しながら1時間保った。容器の内容物を40℃に冷却しながら、4.31部のオレイン酸および0.58部の発泡防止剤(M530)を加えた。次に、熱を適用せずに、1.8部の2-ターシャリーードデシルジチオ-5-メルカ

112

プト-1,3,4-チアジアゾール、12.3部の上記の実施例192中の如くして製造されたホスホリル化されそしてホウ素処理された組成物、0.77部の酸化エチレン-酸化プロピレンブロック共重合体(プルオニックL-121解乳化剤)および11.53部の加工油を反応容器の内容物に加えた。生じた本発明の添加剤濃縮物を60分間攪拌して均質性を確実にした。

#### 【0501】実施例XIV

反応容器に38.3部の硫化イソブチレン、14.3部のジターシャリーノニルポリスルフィド、5.7部の亜燐酸水素ジブチル、0.1部のトリルトリアゾール、並びに2.9部の燐酸アミルを充填した。この添加中に、反応容器の成分類を攪拌し、そして30℃に10分間保った。この混合物に3.7部のC<sub>12</sub>およびC<sub>14</sub>ターシャリーアルキルモノアミン類からなる生成物(プリメン<sup>®</sup>81Rアミン)、3.7部のC<sub>18</sub>およびC<sub>18</sub>第一級アミン類、1.0部のオクチルアミン、並びに3.2部の加工油を加え、そして反応容器の内容物を連続的に攪拌しつつ50℃に1時間保ちながら混合物を20分間攪拌した。次に内容物を40℃に冷却しながら、0.6部のC<sub>8</sub>二量体酸、0.6部のカプリル酸、1.0部の発泡防止剤(M530)および3.2部の加工油を加えた。その後、熱を適用せずに、2.7部の2-ターシャリーードデシルジチオ-5-メルカプト-1,3,4-チアジアゾール、12.2部の上記の実施例192中の如くして製造されたホスホリル化されそしてホウ素処理された無灰分散剤、0.5部の酸化エチレン-酸化プロピレンブロック共重合体(プルオニックL-121解乳化剤)、2.9部のフェノール系酸化防止剤(エチル<sup>®</sup>酸化防止剤733)および3.4部の加工油を反応容器の内容物に加えた。生じた本発明の添加剤濃縮物を60分間攪拌した。

#### 【0502】実施例XV

反応容器に35.8部の硫化イソブチレン、3.6部の亜燐酸水素ジブチル、18.9部のジシクロペンタジエンとジチオ燐酸-0,0-ジアルキルエステル(ここでモル基準でアルキル基の40%はイソプロピルであり、40%はイソブチルであり、そして20%は2-エチルヘキシルである)との反応により生じた生成物、並びに1.7部の燐酸2-エチルヘキシルを充填した。この添加中に、反応容器の成分類を攪拌し、そして30℃に10分間保った。この混合物に3.9部のC<sub>18</sub>およびC<sub>18</sub>第一級アミン類、0.7部のオクチルアミン、並びに9.1部の加工油を加え、そして反応容器の内容物を連続的に攪拌しつつ50℃に1時間保ちながら混合物を20分間攪拌した。次に内容物を40℃に冷却しながら、0.7部のカプリル酸、0.7部のアクリレート共重合体(M544発泡防止剤)および5.8部の加工油を加えた。その後、熱を適用せずに、12.0部の上記の実施例192中の如くして製造されたホスホリル化されそ

てホウ素処理された無灰分散剤、1.5部の2-ターシャリーードデシルジチオ-5-メルカプト-1,3,4-チアジアゾール、0.8部の水素化されたヒマシ油エトキシレート(ケマックスHCO-5)、および4.8部の加工油を反応容器の内容物に加えた。生じた本発明の添加剤濃縮物を60分間攪拌した。

#### 【0503】実施例XVI

反応容器に35.1部の硫化イソブチレン、3.8部の亜燐酸水素ジブチル、16.6部のジシクロペンタジエンとジチオ燐酸-0,0-ジアルキルエステル(ここでモル基準でアルキル基の40%はイソプロピルであり、40%はイソブチルであり、そして20%は2-エチルヘキシルである)との反応により生じた生成物、並びに1.0部の燐酸2-エチルヘキシルを充填した。この添加中に、反応容器の成分を攪拌し、そして30℃に10分間保った。この混合物に3.3部のC<sub>18</sub>およびC<sub>18</sub>第一級アミン類、並びに8.3部の加工油を加え、そして\*

ホスホリル化された無灰分散剤	4.00%
硫化イソブチレン	3.50%
エキソン1365鉱油	28.68%
エキソン2507鉱油(ブライトストック)	63.82%

【0505】ホスホリル化された無灰分散剤はポリイソブテニルスクシンイミド、すなわちハイテック<sup>®</sup>646添加剤(エチル・ペトロリウム・アディティブス・インコーポレーテッド、エチル・ペトロリウム・アディティブス・リミテッド、エチルS.A.、エチル・カナダ・リミテッド)から製造された。ホスホリル化は実施例51の方法で2.7重量部のハイテック<sup>®</sup>646添加剤、0.3重量部の固体亜燐酸(H<sub>3</sub>PO<sub>3</sub>)、および1重量部の加工油希釈剤を用いて実施された。硫化イソブチレンはハイテック<sup>®</sup>309硫化イソブチレン添加剤(エチル・ペトロリウム・アディティブス・インコーポレーテッド、エチル・ペトロリウム・アディティブス・リミテッド、エチルS.A.、エチル・カナダ・リミテッド)であった。この油配合物は40℃における153.98cStのそして100℃における16.63cStの動粘度を有していた。

【0506】L-37試験の数値的評価に関する結果は下記の如くであった：

種類	リング	ピニオン
うね立て	0.00	0.00
波形成	0.00	0.01
粉碎	0.00	0.00
摩耗	0.01	0.01
点食	0.01	0.01
刻印	0.00	0.00

上記の数値目盛りは下記の如くである：

なし = 0.00  
 痕跡量 = 0.01  
 軽い = 0.50

\*て反応容器の内容物を連続的に攪拌しつつ50℃に1時間保ちながら混合物を20分間攪拌した。次に内容物を40℃に冷却しながら、0.6部のカプリル酸、0.6部のアクリレート共重合体(M544発泡防止剤)および8.3部の加工油を加えた。その後、熱を適用せずに、12.8部の上記の実施例192中の如くして製造されたホスホリル化されそしてホウ素処理された無灰分散剤、1.3部の2-ターシャリーードデシルジチオ-5-メルカプト-1,3,4-チアジアゾール、および8.3部の加工油を反応容器の内容物に加えた。生じた本発明の添加剤濃縮物を60分間攪拌した。

#### 【0504】実施例XVII

本発明の組成物の効果を数種の標準的L-37およびL-42試験で説明する。一組のL-37およびL-42試験では、下記の成分を一緒に配合することにより組成物を製造し、ここで割合は重量によるものである：

中程度 =	5.00
重い =	10.00。

【0507】高速低トルクでの100分間走行完了後のリング-ギア駆動側面検査は満足と評価された。試験完了後のピニオン-駆動側面およびリング-ギア駆動側面検査は下記のギア-歯形表面条件評価を生じた。

#### 【0508】

種類	リング	ピニオン
光沢	重い	軽い
摩耗	痕跡量	痕跡量
表面疲労		
a) 波形成	痕跡量	なし
b) うね立て	なし	なし
c) 点食	痕跡量	痕跡量
d) 粉碎	なし	なし
刻印	なし	なし
変色	軽い	軽い
腐食	痕跡量	痕跡量
沈澱	なし	なし

試験完了前後の検査は下記のバックラッシュ測定値を生じた。

【0509】初期	0.004 cm
試験後	0.005 cm。

【0510】試験後に、車軸、車ハウジング、台車ハウジング、ピニオン組み立て品、リング-ギア組み立て品、および差動組み立て品は良好条件と評価され、ベアリング(レース)および差動ピンは軽い変色を示し、そしてベアリング(ローラー)は痕跡量の腐食を伴う軽い変色を示した。

【0511】L-42試験では、順序3の検査はリングギアの駆動側面または粗い側面のいずれでも刻印を示さなかった。試験検査の終了時に下記の結果を与えた。

【0512】リングギア、駆動側面 4%刻印  
リングギア、惰力側面 6%刻印  
ピニオンギア、駆動側面 5%刻印  
ピニオンギア、惰力側面 8%刻印

硫化イソブチレンを等量の主としてトリスルフィドからなるジーターシャリーーブチルポリスルフィドにより置換しこと以外は上記と同じ油組成物を使用して別のL-42試験を行った。このL-42試験では、順序3の検査はリングギアの駆動側面または惰力側面のいずれでも刻印を示さなかった。試験検査の終了時に下記の結果を与えた。

【0513】リングギア、駆動側面 刻印なし  
リングギア、惰力側面 10%刻印  
ピニオンギア、駆動側面 刻印なし  
ピニオンギア、惰力側面 13%刻印

これらの結果は合格と考えられ、そして実際にこれまでの対照用油で得られた結果より良好であった。

【0514】本発明の好適な添加剤濃縮物のpHの測定において使用される工程は、組成物の試料をメタノールおよびトルエンの混合物中で希釈しそして次に水性系中で使用されるような一般的なpHプローブを用いて「非-水性」pHを評価することを含んでいる。

【0515】本発明の目的用の銅腐食評価は、試験しようとする添加剤濃縮物を最初に炉の中で120時間にわたり65℃において貯蔵するように変更された標準ASTM D-130工程を用いて実施された。次に濃縮物を試験油中に配合して選択された試験濃度とし、そして試験を121℃において実施した。

【0516】以上の記載で使用されている「油性」という語は、当該成分が通常温度において選択される基質油中に溶解させるのに十分な溶解度からそのような成分の使用に関してここで指定されている最少濃度までの溶解度を有しているという意味で使用されている。しかしながら、好適には、選択される基質油中のそのような成分の溶解度はそのような最少濃度以上であろうが、該成分が基質油中に全ての割合で溶解するという事は条件ではない。当技術の専門家に既知の如く、ある種の有用な添加剤は基質油中に完全には溶解されないでむしろ安定な懸濁液または分散液の形状で使用されている。この型の添加剤は、それらが使用されている組成物の性能または有用性をかなり妨害しない限り、本発明の組成物中で使用することができる。

【0517】本発明の主なる特徴および態様は以下のとおりである。

【0518】1. 少量部分の希釈剤油と、  
a-1) 塩基性窒素および/または少なくとも1個のヒドロキシル基を含有する少なくとも1種の無灰分分散剤

を、(i) 少なくとも1種の無機リンの酸もしくはは無水物、または少なくとも1種の部分的もしくはは全硫黄類似体、またはこれらのいずれかの混合物、および(ii) 少なくとも1種のホウ素化合物と、液体組成物が形成されるように同時に、またはいずれかの順番で順次に加熱することにより形成させた少なくとも1種の油性添加剤組成物；または、

a-2) (i) 塩基性窒素および/または少なくとも1個のヒドロキシル基を含有する少なくとも1種の無ホウ素油性無灰分分散剤を、(ii) 少なくとも1種の無機リンの酸と、液体無ホウ素、リン含有組成物が形成されるように加熱することにより形成させた少なくとも1種の油性無ホウ素添加剤組成物；または、

a-3) 塩基性窒素および/または少なくとも1個のヒドロキシル基を含有する少なくとも1種の無灰分分散剤を、(i) 少なくとも1種の水加水分解可能な有機リン化合物および水、ならびに(ii) 少なくとも1種のホウ素化合物と、液体リン およびホウ素含有組成物が形成されるように同時に、またはいずれかの順番で順次に加熱することにより形成させた、1種または2種以上の油性添加剤成分；または、

a-4) (i) 塩基性窒素および/または少なくとも1個のヒドロキシル基を含有する少なくとも1種の無ホウ素油性無灰分分散剤を(ii) 少なくとも1種の水加水分解可能な有機リン化合物および水と、液体無ホウ素、リン含有組成物が形成されるように同時に、またはいずれかの順番で順次に加熱することにより形成させた、1種または2種以上の油性無ホウ素添加剤組成物；ならびに、

b) 少なくとも20重量%の硫黄含有量を有する少なくとも1種の油性無金属、硫黄含有耐摩耗剤および/または耐極圧剤；よりなる大量部分の添加剤成分とを含有する、成分 a-1)、a-2)、a-3) または a-4) と b) とが成分 b) 中の硫黄の成分 a-1)、a-2)、a-3) または a-4) 中のリンに対する質量比(重量:重量)が8:1ないし30:1の範囲である比率で存在する添加剤濃縮物。

【0519】2. 上記の質量比が10:1ないし20:1の範囲であることを特徴とする上記1記載の組成物。

【0520】3. 上記の質量比が14:1ないし20:1の範囲であることを特徴とする上記1記載の組成物。

【0521】4. 成分 a-1) を使用することを特徴とする上記1~3のいずれかに記載された組成物。

【0522】5. 成分 a-2) を使用することを特徴とする上記1~3のいずれかに記載された組成物。

【0523】6. 成分 a-3) を使用することを特徴とする上記1~3のいずれかに記載された組成物。

【0524】7. 成分 a-4) を使用することを特徴とする上記1~3のいずれかに記載された組成物。

【0525】8. 上記の添加剤濃縮物の上記の添加剤

成分が、上記のものに加えて以下の添加剤成分：

- c) 少なくとも1種の、リンの単量体五価酸のモノ-  
またはジヒドロカルビルエステルの油溶性アミン塩；  
d) 少なくとも1種の、ジチオリン酸の油溶性トリヒ  
ドロカルビルエステル；  
e) 少なくとも1種の、カルボン酸の油溶性アミン  
塩；  
f) 少なくとも1種の油溶性解乳化剤；もしくは、  
g) 少なくとも1種の油溶性銅腐食防止剤；または  
c)、d)、e)、f) および g) のいずれかの 2 10  
種、いずれかの 3種、いずれかの 4 種、もしくは 5 種  
全ての組合わせをも含有することを特徴とする、上記 1  
～7 のいずれかに記載された組成物。  
【0526】9. 上記の添加剤濃縮物の上記の添加剤  
成分が、上記のものに加えて以下の添加剤成分：  
c) 少なくとも1種の、リンの単量体五価酸のモノ-  
またはジヒドロカルビルエステルの油溶性アミン塩；  
d) 少なくとも1種の、ジチオリン酸の油溶性トリヒ  
ドロカルビルエステル；  
e) 少なくとも1種の、カルボン酸の油溶性アミン 20  
塩；  
f) 少なくとも1種の油溶性解乳化剤；  
g) 少なくとも1種の油溶性銅腐食防止剤；もしく  
は、

h) 少なくとも1種の油溶性もしくは油分散性のホウ  
素含有化合物；または c)、d)、e)、f)、g)  
および h) のいずれかの 2 種、いずれかの 3 種、い  
ずれかの 4 種、いずれかの 5 種、もしくは 6 種全て  
の組合わせをも含有することを特徴とする、上記 5 また  
は 7 記載の組成物。

【0527】10. 大量部分の少なくとも1種の潤滑粘  
性の基礎油と少量部分の上記 1～9 のいずれかに記載さ  
れた添加剤成分とを含有する油性組成物。

【0528】11. 成分 b) が、油性組成物の全重量  
を基準にして少なくとも約 1.0 重量%の基礎油中硫黄  
含有量を与えるのに十分な量存在することを特徴とする  
上記 10 記載の組成物。

【0529】12. 上記 10 または 11 記載の油性組成  
物をこの種の表面用の潤滑剤としての使用のために提供  
する、または使用することよりなる、相互に極めて近接  
して相対的に運動する金属表面を潤滑する方法。

【0530】13. 上記の相対的に運動する金属表面が  
相互に極めて近接した機械エネルギー移動表面よりなる  
ものであることを特徴とする上記 12 記載の方法。

【0531】14. 潤滑剤が上記 10 または 11 記載の  
油性組成物であることを特徴とする、相互に極めて近接  
して相対的に運動する潤滑を要する金属表面とそのため  
の潤滑剤とを含有する機械装置。

フロントページの続き

(51)Int. Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 1 0 M 133:56 125:24 139:00 125:26 137:02 137:12)		A 7419-4H		
(C 1 0 M 163/00 159:12 137:02 137:12)				
C 1 0 N 30:04 30:06 40:04 60:14				
(31)優先権主張番号	7 4 8 0 1 9		(72)発明者	ロルフ・ジヨン・ハートレイ
(32)優先日	1991年 8 月 21 日			アメリカ合衆国ミズーリ州63108セントル
(33)優先権主張国	米国 (U S)			イス・ウエストミンスタープレイス4387